

**Kontrollierte Veränderungen der Kapillarität
bei Zementbeton durch Anwendung
einer speziellen Harztränkung**

Doktorarbeit

zur

Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

der

Fakultät für Bauingenieurwesen

der

Ruhr-Universität Bochum

von

Regina Stratmann

Velmede

Bochum 1988

Doktorarbeit eingereicht am: 01.07.1987

Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.1987

Berichter:

Prof. Dr.-Ing. Harald Schorn

Prof. Dr.-Ing. Nils Valerian Waubke

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1983 bis 1987 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe für Materialtechnologie der Ruhr-Universität Bochum. Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Herrn Professor Schorn möchte ich für die wertvollen Anregungen zu dieser Arbeit und die ständige fachliche Betreuung danken.

Herrn Professor Waubke danke ich für die Unterstützung und die Übernahme des Korreferates.

Herrn Professor Hornbogen danke ich für seine Bereitschaft, das Rasterelektronenmikroskop für die Untersuchungen zur Verfügung zu stellen.

Mein besonderer Dank gilt auch allen Kollegen und Mitarbeitern, die durch ihr Engagement zum Gelingen der Experimente und zur Fertigstellung der Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis		Seite
<u>1.</u>	<u>Einführung</u>	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Ziel der Arbeit	3
<u>2.</u>	<u>Überblick zum Stand der Kenntnisse und Stand des Regelwerkes</u>	5
2.1	Allgemeine Übersicht	5
2.2	Betontechnologische Maßnahmen bei der Betonherstellung	7
2.3	Maßnahmen auf der ausgehärteten Beton- oberfläche	9
2.4	Maßnahmen mit Wirkung im oberflächen- nahen Kapillarporenraum	13
<u>3.</u>	<u>Theoretische Betrachtungen</u>	20
3.1	Struktur des Zementsteins	20
3.2	Transportmechanismen im Zementstein	25
3.2.1	Strömung und Diffusion	25
3.2.2	Kapillarität	30

3.3	Porenanalytische Meßverfahren	37
3.4	Harzsystem	50
3.4.1	Grundlagen der Acrylatchemie	52
3.4.2	Zusammensetzung des verwendeten Harzsystems	62
3.5	Überlegungen zum Versuchsprogramm	65
<u>4.</u>	<u>Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse</u>	67
4.1	Planung des Versuchsprogramms	67
4.2	Umfang des Versuchsprogramms	70
4.3	Probekörper	73
4.3.1	Verwendete Baustoffe und Mischungszusammensetzungen	73
4.3.2	Herstellen der Probekörper	78
4.3.3	Nachbehandlung	79
4.4	Untersuchungen zum Reaktionsharzverhalten	81
4.4.1	Basismischung	81
4.4.2	Einfluß der Ausgangstemperatur des Harzsystems	82
4.4.3	Einfluß des Verhältnisses Härter (APS) zum Beschleuniger (RC)	84
4.4.4	Einfluß des Wassergehaltes des Harzsystems	86

4.4.5	Einfluß des Zementes als Bestandteil des Harzsystems	89
4.4.6	Untersuchungen mit einem anderen Härter	93
4.5	Tränken der Probekörper	96
4.5.1	Prinzipielle Vorgehensweise	96
4.5.2	Einflüsse auf die Aufnahmemenge des Tränkmediums	97
4.6	Zusammenhang der durchgeführten Untersuchungen	110
4.7	Festigkeitsuntersuchungen	111
4.8	Karbonatisierung	117
4.8.1	Chemismus der Karbonatisierung	117
4.8.2	Ergebnisse der Karbonatisierungsmessungen	120
4.9	Permeabilitätsmessungen	133
4.9.1	Erläuterungen zur Wahl des Meßverfahrens	133
4.9.2	Apparatur zur Messung der Permeabilität	134
4.9.3	Durchführung der Messungen	137
4.9.4	Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen	140
4.10	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	145
4.10.1	Probenvorbereitung und Vorgehensweise	145
4.10.2	Ergebnisse der Rasterelektronenmikro- skopischen Untersuchungen	148

<u>5.</u>	<u>Interpretation und Bewertung der Ergebnisse</u>	172
<u>6.</u>	<u>Zusammenfassung</u>	177
<u>7.</u>	<u>Literaturverzeichnis</u>	180

1. Einführung

1.1 Problemstellung

Die Mehrzahl der in den letzten drei Jahrzehnten durchgeführten Arbeiten an betontechnologischen Weiterentwicklungen läßt sich dem Oberbegriff "Maßnahmen zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit von Betonbauwerken" zuordnen.

Unter dem Begriff Dauerhaftigkeit von Beton wird seine Fähigkeit verstanden, den vielfältigen chemischen und physikalischen Einwirkungen aus Witterung und Nutzung ausreichend zu widerstehen. Er soll die ihm zugewiesenen funktionellen Aufgaben während der erwarteten Lebensdauer erfüllen, ohne unerwartet hohe Kosten für Unterhaltung und Reparatur zu verursachen.

Mit dem Sichtbarwerden von ersten Bauschäden wurde deutlich, daß zusätzliche Maßnahmen unternommen werden mußten, um den veränderten Umweltbedingungen und den erhöhten konstruktiven Anforderungen gerecht zu werden. Wirtschaftliche Gesichtspunkte führten zur Entwicklung von kostengünstigeren Baukonstruktionen, die allerdings häufig mit Einbußen in der Wirkung des Baustoffes verbunden waren. So bewirkten geringere Betondeckungen trotz gleichbleibender Betonqualität eine Erhöhung der durch Karbonatisierung bedingten Schäden. Es mußten folglich Überlegungen hinsichtlich zusätzlicher Schutzmaßnahmen für den Beton getroffen werden.

Die aufgetretenen Schäden ließen sich zum größten Teil auf eine mangelhafte Betonqualität im oberflächennahen Bereich der Betonbauwerke zurückführen. Hierbei handel-



te es sich aber weniger um Fragen der Festigkeit als vielmehr um eine ungenügende Dichtigkeit, d.h. um ein zu großes Kapillarporenvolumen in den Randzonen der Betonbauteile. Die offene Porigkeit beeinflusst in hohem Maße den dauerhaften Korrosionsschutz der Bewehrung, den Widerstand gegen betonaggressive Medien und den Frostwiderstand. Dies führte zu der Entwicklung von den heute weitverbreiteten Beschichtungsverfahren mit Kunstharzsystemen als einer Maßnahme zum vorbeugenden Schutz von Betonbauwerken. Nach wie vor treten allerdings bei der Anwendung von Beschichtungen Probleme hinsichtlich der Haftfähigkeit auf dem Beton und bei den dazu notwendigen, teilweise aufwendigen Verfahren zur Vorbehandlung des Betons sowie bei den Fragen des mechanischen Abriebs und der Dauerhaftigkeit des Beschichtungsmaterials selbst unter den gegebenen atmosphärischen Bedingungen (z.B. UV-Strahlung aus Sonnenlicht) auf.

Eine Vermeidung dieser Nachteile könnte eine Verlegung der Beschichtungswirkung in den Kapillarporenraum bedeuten. Hierbei sollte der oberflächennahe Porenraum durch das eingebrachte Harzsystem jedoch nur verengt und nicht verschlossen werden, so daß auch so gegenläufige Aufgaben wie die Behinderung von Gasdiffusionen einerseits und der bauphysikalisch in vielen Fällen gewünschten Wasserdampfdurchlässigkeit andererseits erfüllt werden können.

1.2 Ziel der Arbeit

Ein großer Teil der Schädigungsvorgänge im Beton werden durch die Eigenschaftsmerkmale des oberflächennahen Kapillarporenraumes beeinflußt. Dies führte zu der Entwicklung von Verfahren, die eine Veränderung der Kapillarporenstruktur hinsichtlich der Verbesserung der Dauerhaftigkeit bewirken. Dieser Arbeit liegt ein neues Verfahren zugrunde, welches die oben gezeigte Zielrichtung verfolgt. Dazu wird der erhärtete Beton mit einem speziellen Harzsystem getränkt. Diese Tränkung ist dadurch gekennzeichnet, daß die lösungsmittelfreien, wasserlöslichen Komponenten des Harzsystems allein unter der kapillaren Saugwirkung des Betons in den Zementstein eindringen und dort polymerisieren.

Ziel dieser Arbeit ist es, genauere Kenntnisse über die Wirkung dieser speziellen Harztränkung von Zementbeton auf die Veränderungen der Kapillarität zu gewinnen. Dazu werden durch phänomenologische Untersuchungen die Wirkungsweise und Wirkungsmechanismen der Harztränkung beurteilt und anschließend durch Strukturuntersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes ergänzt.

Als Meßmethoden für die phänomenologische Betrachtungsweise werden Messungen der Festigkeiten, des Karbonatisierungsverhaltens und der Permeabilität durchgeführt. Notwendigerweise müssen zunächst jedoch die Polymerisationsvorgänge des Harzsystems und die sie beeinflussenden Parameter erfaßt und bewertet werden.

Im einzelnen soll geklärt werden, welchen Einfluß die Zusammensetzung und Lagerungsart der getränkten Betone,

wie auch die Tränkmechanismen auf eine Veränderung der Kapillarität ausüben. Ferner ist es das Ziel dieser Arbeit, Näheres über die Verteilung des in die Kapillarporen eingebrachten Harzes zu erfahren.

Die so gewonnenen Erkenntnisse sollen eine Bewertung dieser speziellen Harztränkung hinsichtlich der Verbesserung der Dauerhaftigkeit von Beton ermöglichen und zu einer Aussage über anwendungstechnische Konsequenzen führen.

2. Überblick zum Stand der Kenntnis und Stand des Regelwerkes

2.1 Allgemeine Übersicht

Zum Themenbereich der Dauerhaftigkeit von Betonen und von Stahlbeton - speziell der Erhöhung der Dauerhaftigkeit durch Gefügeveränderungen des Betons mit Hilfe von Harzsystemen - findet sich in der Literatur eine Vielzahl von Veröffentlichungen mit breit gefächerten Aufgabenstellungen. Praktisch alle Fragen der Dauerhaftigkeit des Betons stehen mit der Dichtigkeit im Zusammenhang. Ein dauerhafter Beton ist daher in erster Linie ein dichter Beton. Der folgende Überblick dokumentiert folglich hauptsächlich die Maßnahmen, die als Ziel eine Erhöhung der Dichtigkeit des Betons haben. Für die hier vorliegende Arbeit sind dabei nur die Arbeiten von Interesse, die als Aufgabe den aktiven Schutz des ungeschädigten Betons beinhalten. Diese wiederum lassen sich in folgende drei Gruppen unterteilen:

- Betontechnologische Maßnahmen während der Betonherstellung
- Maßnahmen, die auf die ausgehärtete Betonoberfläche begrenzt sind
- Maßnahmen, die im oberflächennahen Kapillarporenraum wirksam sind.

In Tabelle 1 sind alle im folgenden beschriebenen Maßnahmen zusammengestellt, die einer möglichen Schädigung vorbeugen sollen. Für kommende Weiterentwicklungen ist es notwendig, die einzelnen Maßnahmen mit ihren Möglichkeiten und Unzulänglichkeiten aufzuzeichnen, um so eventuelle Lücken in der Anwendbarkeit und Wirksamkeit durch gezielte Forschung schließen zu können.

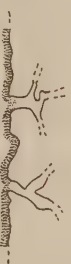
Wirkungsort	gesamter Betonquerschnitt	Betonoberfläche	oberflächennaher Kapillarporenraum
Zustand des Betons bei der Anwendung	Frischbeton	Festbeton	Festbeton
Maßnahmen und maßnahmen kennzeichnende Stichworte	W/Z - Wert	 <u>Anstrich</u> porenlos linienbildend	 <u>Hydrophobierung</u> nicht linienbildend
	Mindestzementgehalt	 <u>Versiegelung</u> linienbildend	 <u>Imprägnierung</u> linienbildend
	Verarbeitbarkeit	 <u>dünne Beschichtung</u> folgt allen Unebenheiten	 <u>Tränkung</u> Verengung oder Schließung der Kapillarporen
	Luftporengehalt	 <u>dicke Beschichtung</u> gleich Unebenheiten aus	
	Nachbehandlung		
	Reaktionsharzbeton (PC)		
	harzmodifizierter Beton (PCC)		

Tabelle 1: Maßnahmen zum aktiven Schutz des Betons

2.2 Betontechnologische Maßnahmen bei der Betonherstellung

Zur ersten Gruppe zählen alle die Beiträge und Verfahren bei denen schon bei der Betonherstellung mögliche schädliche Einflüsse berücksichtigt werden und durch prophylaktische Maßnahmen Mängel vermieden werden sollen. In der DIN 1045 /1/ und in der Richtlinie zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit von Außenbauteilen aus Stahlbeton /2/ sind die wichtigsten Richtwerte zusammengestellt. Zum einen werden Vorgaben zur Frischbetonzusammensetzung wie z.B. der Mindestzementgehalt, der Wasserzementwert und der Luftporengehalt gemacht, zum anderen werden schadenshemmende Konstruktionsdetails wie die Betondeckung und die Bewehrungsführung geregelt. Die Bedeutung einer zweckmäßigen Verarbeitung wird hierbei ebenso berücksichtigt. In einer eigenen Richtlinie zur Nachbehandlung des Betons /3/ wird den notwendigen Erfordernissen einer gründlichen und ausreichenden Nachbehandlung des Betons Rechnung getragen. Zahlreiche weitere Veröffentlichungen im nationalen und internationalen Schriftum dokumentieren die Ergebnisse von Ausschüssen, Arbeitsgruppen, Tagungen und Kongressen, welche Anforderungen und Eigenschaften eines widerstandsfähigen Betons aufzeigen siehe z.B. /4/ bis /8/.

Eine weitere Möglichkeit, bereits beim Mischungsentwurf etwaigen schädigenden Einflüssen und Beanspruchungen vorzubeugen, liegt in der Verwendung von Reaktionsharzen als Betonkomponente. Es kommen sowohl Reaktionsharzbetone, das heißt, Betone, bei denen das gesamte Bindemittel allein aus einem Reaktionsharz besteht, zum Einsatz, wie auch kunststoffmodifizierte

Betone, das sind Betone, denen beim Mischen ein flüssiges Harz als Teil des Bindemittels zugegeben wird. Wenngleich der Markt ständig mit neuen oder neuformulierten Kunstharzen überschwemmt wird, sind die grundlegenden Kenntnisse ausreichend, Aussagen über die Wirkungsweise und Anwendungsmöglichkeiten dieser speziellen Baustoffe zu machen. Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich unter anderem in /9/ bis /16/.

2.3 Maßnahmen auf der ausgehärteten Betonoberfläche

Die zweite Gruppe umfaßt alle die Arbeiten, bei denen nachträglich auf die Oberfläche des bereits erhärteten Betons eine schützende Schicht aufgebracht wird. Zweck dieser Maßnahme kann eine Erhöhung des Widerstandes gegen mechanische und chemische Beanspruchungen sein oder auch die Verbesserung der Qualität nicht ordnungsgemäß ausgeführter Betonoberflächen und die Kompensierung nicht ausreichender Betondeckung. Ein weiterer Grund für eine Oberflächenbehandlung stellt eine gewünschte Sperre für das Eindringen von Wasser oder gefährlichen Substanzen dar. Diese Schutzmaßnahmen unterscheidet man material- und verfahrensbedingt in Anstriche, Versiegelungen und Beschichtungen.

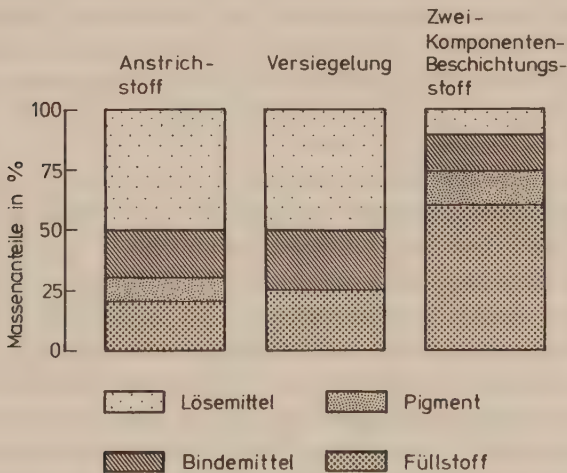


Bild 1: Typische Mischungsverhältnisse von Anstrich- Versiegelungs- und Beschichtungsstoffen /17/

Der Vergleich der Stoffzusammensetzungen in Bild 1 zeigt deutliche Unterschiede im Mischungsverhältnis der einzelnen Systembestandteile.

Anstriche sind Systeme, die einen geschlossenen Film auf der Betonoberfläche bewirken. Für Anstriche auf Beton kommen hauptsächlich folgende Stoffe in Betracht: An der Luft oder hydraulisch erhärtende Mineralfarben, Silicatfarben, Kunststoffdispersionsfarben und Polymerisatharzfarben auf Acrylatbasis. Für die Durchführung von Anstricharbeiten bestehen verschiedene Merkblätter und Richtlinien z.B. /18/ bis /23/. Lediglich unter kosmetischen Aspekten, wie z.B. farbliche Oberflächengestaltung und im Abdichtungsbereich (Bitumenanstriche) ist ein Einsatz der Anstrichtechnik für den Beton sinnvoll, da die Mehrzahl der bekannten Systeme häufig durch das Auftreten von Blasen und Abblätterercheinungen in ihrer Wirkung eingeschränkt sind und aufgrund ihrer geringen Dicke zu einer schnellen Alterung, Versprödung und Rißneigung führt.

Versiegelungen erzielen ebenfalls einen durchgehenden Schutzüberzug auf der Betonoberfläche /24/. Im Gegensatz zur Anstrichtechnik stehen hierbei aber weniger optische Gesichtspunkte im Vordergrund. Versiegelungen finden hauptsächlich Verwendung als Schutz vor eindringenden Flüssigkeiten. Im wesentlichen kommen Epoxidharze, Polyurethanharze, Polymethylmethacrylat-harze und ungesättigte Polyesterharze zum Einsatz. Die meisten Versiegelungssysteme beinhalten in hohem Maße Lösungsmittel zwecks einfacher Vermischung mit den übrigen Bestandteilen und einer verarbeitungstechnisch gewünschten Erniedrigung der Viskosität. Bei der anschließenden Verdunstung hinterläßt das Lösungsmittel

feine Poren, die zur Folge haben, daß zur Erzielung einer besseren Sperrwirkung Versiegelungen dick- oder mehrlagig verarbeitet werden. In vielen Fällen weisen die aufgetragenen Versiegelungen ein vom Betonuntergrund abweichendes Festigkeits- und Verformungsverhalten auf, welches dann zu Abplatzungen des Schutzfilms führen kann. Gleiches gilt im übrigen auch für eine Vielzahl von Anstrichsystemen.

Mit **Beschichtungen** kann zusätzlich zur Abdichtung ein Schutz vor mechanischen Beanspruchungen erreicht werden. Je nach Schichtdicke wird in Dünn- oder Dickbeschichtung unterschieden. Dünne Beschichtungen bewirken eine gleichmäßige Schicht von 0,3 mm bis 1,0 mm /25/ auf der Oberfläche, die allen Unebenheiten folgt. Dicke Beschichtungen weisen Dicken von 1,0 mm bis 5,0 mm auf /25/. Hierbei werden die Unebenheiten des Untergrundes ausgeglichen. Als geeignete Beschichtungsmaterialien haben sich harzmodifizierte zementgebundene Systeme und reine Reaktionsharze - und hierbei in besonderem Maße Epoxidharze - bewährt. Es existiert eine Vielzahl an Merkblättern, Normen und Richtlinien, die sowohl Prüfverfahren für die Beschichtungswerkstoffe als auch deren Einsatzmöglichkeiten und Handhabung beschreiben z.B. /26/ bis /39/. Neben den erforderlichen Hafteigenschaften spielt die Dehnfähigkeit des Beschichtungsmaterials eine große Rolle, da die Beschichtungen auch zur Rissüberbrückung eingesetzt werden. Wenngleich die Beschichtungstechnik im Bereich des Oberflächenschutzes eine weitverbreitete Maßnahme darstellt, dürfen trotzdem die materialbedingten Probleme hinsichtlich der Haftfähigkeit und der damit verbundenen teilweise aufwendigen Verfahren zur Vorbereitung des Betonuntergrundes und des Widerstandes gegen mechanischen Abrieb

nicht außer Acht gelassen werden. Ebenso ist die Möglichkeit des Abplatzens von Reaktionsharzbeschichtungen infolge der größeren Wärmedehnung der Kunststoffe im Vergleich zu Beton zu beachten. Nicht zuletzt stellen die atmosphärischen Bedingungen wie z.B. UV-Strahlen hohe Anforderungen an die Dauerhaftigkeit des Beschichtungsmaterials selbst.

2.4 Maßnahmen mit Wirkung im oberflächennahen Kapillarporenraum

Die dritte Gruppe der Schutzmaßnahmen beinhaltet solche Verfahren, bei denen der Wirkungsort in den Kapillarporenraum verlegt wird. In Abhängigkeit vom Material und der Verfahrensweise können hierbei die Poren vollständig geschlossen oder verengt sein, oder aber die Porenwände können mit einem dünnen Film ganz oder teilweise überzogen sein. In jedem Falle stellen die Maßnahmen einen Eingriff in die Wirkungsweise des Porenvolumens dar. Den unterschiedlichen Zielsetzungen stehen hierbei drei verschiedene Techniken mit voneinander unterschiedlichen Materialien zur Verfügung; Hydrophobierung, Imprägnierung und Tränkung.

Die **Hydrophobierung** von Festbeton bewirkt eine oberflächennahe Veränderung der Grenzflächenbeschaffenheit entlang der Kapillarporenwandung. Die in eine mehrere Millimeter dicke Schicht eingebrachten Stoffe bewirken eine Veränderung des Benetzungswinkels zwischen der Oberfläche des Stoffes und dem eindringenden Wasser.

Das Wasser tendiert bei der Berührung mit der behandelten Porenraumwandung zur Bildung einer Kugelform. Infolge der schlechten Benetzung wird das Eindringen von Wasser sowohl bezüglich Menge und als auch Geschwindigkeit verringert. Der Diffusionswiderstand des Systems insbesondere gegen Wasserdampf und Kohlendioxid wird durch eine Hydrophobierung jedoch nicht verändert. Als Hydrophobierungsmittel kommen pigment- und füllstofffreie Produktgruppen wie Silane, Siloxane und Silicone zur Anwendung. Eine eindeutige Filmbildung an den Porenwänden kann nicht beobachtet werden. Derzeit dienen nahezu allen Hydrophobierungsmitteln Lösungsmittel als Trans-

portsubstanz. Dadurch, daß bei den meisten Hydrophobierungssystemen ca. 90 % des angewandten Materials nur als Transportmittel für ca. 10 % Wirkstoff dienen /40/, ist eine mehrmalige Applikation mit genügend langen Zwischentrockenzeiten notwendig. Entwicklungen von lösungsmittelfreien oder in Wasser gelösten Hydrophobierungsmitteln konnten sich bislang auf dem Bausektor nicht durchsetzen, da wegen ihrer ätzenden Wirkung das Arbeiten sehr gefährlich ist und ihr Einsatz häufig eine geringe Alkalibeständigkeit und Ausblühungen verursachte. Wenn auch die Probleme wie Alkaliresistenz, erhöhte Verschmutzung infolge Klebewirkung auf der Oberfläche inzwischen gelöst sind, bleibt eine Anwendung dieser Hydrophobierungsmittel insofern problematisch, da durch die erzielte Austrocknung der Betonoberfläche die Karbonatisierung unter Umständen größere Ausmaße erreichen kann als bei einem nicht hydrophobierten feuchten Beton.

Da im allgemeinen Sprachgebrauch dem Begriff "**Imprägnierung**" eine Vielzahl von Substanzen und Verfahrenstechniken zugeordnet werden, die kaum miteinander zu vergleichen sind, soll hier eine kurze Ordnung vorgenommen werden. Es lassen sich zwei große Stoffgruppen unterscheiden, die ihrerseits wiederum unterschiedliche Verfahren bedingen. Die erste Gruppe umfaßt alle siliciumorganischen Imprägniermittel, deren vorrangiges Ziel die Änderung der Grenzflächenbedingungen an den Porenwandungen ist. Hierunter können auch Stoffe zur Hydrophobierung fallen. Im wesentlichen unterscheidet man bei den siliciumorganischen Imprägniermitteln in Silikonate, Silane, Siloxane und Silikonharze /41/. Diese Mittel unterscheiden sich wiederum durch unterschiedliche Reaktionszeiten, unterschiedliche Molekülgrößen und dadurch bedingtes unterschiedliches Eindringvermögen und durch die Frage der

Anwendbarkeit bei unterschiedlichen Feuchtezuständen des Betons. Für alle Stoffe gilt, daß sie im flüssigen Zustand aufgetragen werden, dann selbständig eindringen und entsprechend der Topfzeit erhärten. Von dieser Maßnahme werden dabei allein die bauphysikalischen Vorgänge beeinflußt, nicht das mechanische Verhalten. In diesem Zusammenhang sollen noch zwei weitere Imprägniermöglichkeiten erwähnt werden. Es handelt sich hierbei um das Fluatieren und das Ocratieren. Beim Fluatieren werden wässrige Lösungen von Fluorsilikaten in die Betonoberfläche eingebracht, um so die Oberflächenhärte zu erhöhen und die Staubeentwicklung zu verringern. Hierzu muß der Beton eine ausreichende Festigkeit besitzen, da sonst Festigkeit und Verformungsverhalten der dünnen getränkten Schicht und des Kerns zu unterschiedlich sind und die dünne Außenhaut abplatzen kann. Beim Ocratieren wird Siliciumtetrafluoridgas in Druckkammern in den Beton eingebracht. Das Imprägniermedium dringt zwar tiefer, wenn auch nicht immer ausreichend, ein; allerdings bleibt die Anwendung auf Fertigteile beschränkt.

Im Gegensatz zu den siliziumorganischen Imprägniermitteln werden bei der zweiten Gruppe, der Imprägnierung mit Reaktionsharzen, zusätzlich organische Stoffe eingebracht, die in begrenztem Umfang eine Verengung der Poren bewirken. Als wichtigste Materialien sind hier die Polymethylmethacrylate (PMMA), die Polyesterharze (PU) und die Epoxidharze (EP) zu nennen. Die eingesetzten PMMA enthalten zur Erzielung einer wirkungsvollen Viskosität nicht-reaktive Lösungsmittel. Die Erhärtung kann gezielt auf thermokatalytischem Weg erfolgen. Das Einsatzgebiet der PMMA ist jedoch in erster Linie auf Fertigteile begrenzt. Epoxidharze werden zum einen als topfzeit-unabhängige, auspolymerisierte Harze in Lösungs-

mitteln und zum anderen als lösungsmittelfreie Substanzen angeboten. Während allen lösungsmittelfreien Imprägniermitteln eine relativ hohe Viskosität und eine durch die geringe Eindringtiefe bedingte mangelhafte Imprägnierwirkung gemein ist, gilt für alle lösungsmittelhaltigen Imprägnierungen, daß ihre Wirkung dadurch begrenzt ist, daß die verdunstenden Lösungsmittel erneut Hohlräume hinterlassen.

Tränkungen im Sinne der hier getroffenen begrifflichen Abgrenzungen sind solche Maßnahmen, bei denen reaktionsfähige lösungsmittelfreie Komponenten gemischt werden und über einen der Topfzeit entsprechenden Zeitraum in den Zementstein eindringen oder auch nach dem Eindringen durch ein gesondertes Verfahren zur Polymerisation angeregt werden. Nach /42/ wird wie folgt allgemein definiert:

"Beton ist dann reaktionsharzgetränkt, wenn in den Kapillarporenraum eines Festbetons eingebrachte Monomere dort ohne Abspaltung flüchtiger Komponenten erhärten."

Im internationalen Sprachgebrauch steht für die nachträgliche Füllung von Porenräumen im Festbeton mit einem aushärtungsfähigen organischen Material das Kurzzeichen PIC (polymer impregnated concrete).

Während bei allen bislang beschriebenen Verfahren das Betongefüge in seinen mechanischen Eigenschaften unberührt blieb, werden bei einer Einlagerung von Harz in die Kapillarporen sowohl bauphysikalische als auch mechanische Eigenschaften des Betons beeinflusst. Das Ausmaß der Wirkung hängt in hohem Maße von der Dicke der getränkten Betonschicht ab, die ihrerseits wieder in erster Linie verfahrensbedingt ist.

Die unterschiedlichen Verfahrensweisen sind im Bild 2 zusammengestellt.

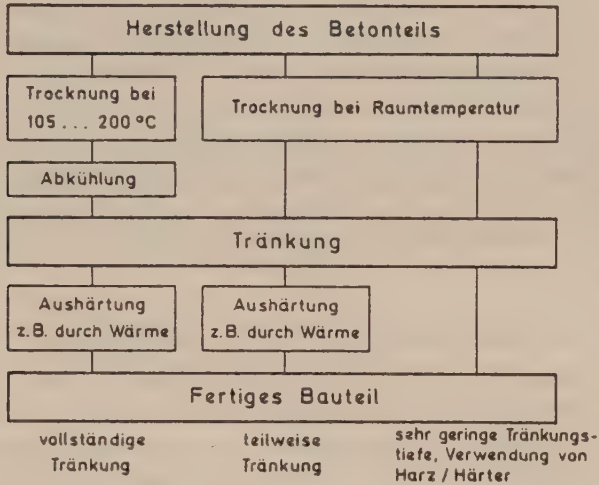


Bild 2 Schematische Darstellung von Verfahrensgängen zur Herstellung reaktionsharzgetränkter Betone /42/

Wird der gesamte Kapillarporenraum des Bauteils mit Harz verfüllt, ist von einer Querschnittsvolltränkung die Rede. Ist jedoch nur der Porenraum der Betonrandzone mehr oder weniger mit Harz gefüllt, ist von einer Teiltränkung die Rede.

Tränkverfahren, die zur vollständigen Durchtränkung des Kapillarporensystems eingesetzt werden, sind heute fast ausschließlich Kesseltränkverfahren. Sie entstammen Entwicklungen im Zusammenhang mit dem Schutz von Holz und kleinen Betonfertigteilen und auch von korrodiertem Naturstein. Das Verfahren ist recht aufwendig. Um eine

vollständige Durchtränkung des Kapillarporensystems mit einem Monomer zu erreichen, muß zunächst das chemisch und physikalisch gebundene Wasser durch Trocknung entfernt werden. Hierzu wird das entsprechende Bauteil bis zu 200° C getrocknet. Als Tränkmedium wird ausschließlich Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Die Tränkung und Polymerisation erfolgt in einer evakuierten Druckkammer. Für baupraktische Anwendungen ist dieses Verfahren aufgrund der durch die Kesselabmessungen zu beschränkenden Bauteilgröße nur im Fertigteilbau geeignet. Ausführliche Beschreibungen dieses Verfahrens finden sich in /43/.

Bei einer Teiltränkung wird der Verfahrensgang, wie in Bild 2 gezeigt, zwar erheblich vereinfacht. Jedoch ist auch hier eine wirkungsvolle Behandlung nur im vollständig getrockneten Beton möglich, da die derzeit verwendeten Tränksubstanzen wasserunlöslich sind. Erfolgt die Monomeraufnahme ohne Trocknungsvorgang und allein durch die kapillare Saugwirkung, liegt die Restfeuchtigkeit möglicherweise als adhäsions- bzw. polymerisationshemmende Substanz vor. Problematisch erweist sich auch bei den bislang eingesetzten Tränkharzen - in erster Linie Polymethylmethacrylate, jedoch auch Polyesterharze und Epoxidharze - die häufig zu beobachtenden Verfestigungseffekte der Randzonen. Eine effektive oberflächennahe Tränkung des Betons sollte also folgende Eigenschaftsmerkmale aufweisen:

- vorhandene Feuchtigkeit in den Poren sollte kein Adhäsions- bzw. Polymerisationshemmnis darstellen
- die Tränkung sollte einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Druckfestigkeit ausüben
- der Beton bedarf keiner besonderen Vorbehandlung

- die Tränkung sollte keine maßgebenden Auswirkungen auf den Elastizitätsmodul besitzen
- die Härterreaktion muß zeitlich gesteuert werden können, um so unterschiedlichen Eindringzeiten Rechnung tragen zu können

Diese Arbeit soll Aufschluß darüber geben, ob sich diese bislang nicht bzw. nicht hinreichend gelösten Probleme für ein speziell ausgewähltes Harzsystem bewältigen lassen und damit die Tränkung als Betonschutzmaßnahme für definierte Anforderungen empfehlen.

3. Theoretische Betrachtungen

3.1 Porenstruktur des Zementsteins

Zementstein ist eine heterogene Struktur, die aus den Hydratationsprodukten des Zementes, aus Poren, aus adsorbiertem und kapillarkondensiertem Wasser sowie aus Resten unhydratisierten Zementklinkers besteht. Durch die große innere Oberfläche der Hydratationsprodukte (bis $200 \text{ m}^2/\text{g}$) bedingt, zeigt Zementstein charakteristische Eigenschaften kolloidaler Stoffe. In abgeminderter Form beeinflußt das Gefüge des Zementsteins nahezu alle Eigenschaften des Betons. Dem Studium der Struktur und der charakteristischen Eigenschaften kommt aus diesem Grunde eine besondere Bedeutung zu.

Da eine Tränkung ein Eingriff in die Zementsteinstruktur darstellt, werden zum eindeutigen Verständnis die wesentlichen Zusammenhänge der Entstehung des Zementsteingefüges ausgeführt.

Bei der Hydratation des Zementklinkers bilden sich als Hydratationsprodukte hauptsächlich Calciumsilicathydrate, die das Gel des Zementsteins bilden. Selbst bei dichtester Packung verbleiben Zwischenräume zwischen den Hydratationsprodukten. Diesen vom Wasserzementwert unabhängigen Porenraum bezeichnet man als Gelporenraum. Er beträgt ca. 26 % des Zementgelvolumens. Im Laufe der Hydratation wachsen die Hydratationsprodukte sowohl nach außen in die mit Wasser gefüllten Zwischenräume wie auch in die Zementpartikel. Hierbei vergrößert sich das Volumen der Hydratationsprodukte, während gleichzeitig die vorher mit Wasser gefüllten Räume reduziert werden. Die nicht mit Hydratationsprodukten ausgefüllten Zwischen-

räume bilden in dem Zementstein die Kapillarporen, deren Gesamtvolumen somit vom Hydratationsgrad und dem Wasserzementwert abhängt. Bei vollständiger Hydratation besteht der Zementstein zu 38 Massen-% aus chemisch gebundenem Wasser und Gelwasser, so daß unter der Annahme einer vollständigen Hydratation erst bei einem Wasserzementwert über 0,38 Kapillarporen im Zementstein vorliegen. Die Differenzierung in die verschiedenen Porenarten erfolgt somit nicht nur anhand der Größenverteilung, sondern hauptsächlich aufgrund der unterschiedlichen Entstehung.

Für eine Aussage über die Porenstruktur eines Stoffes, ist es unumgänglich, sich über die kennzeichnenden Merkmale der Porosität Klarheit zu verschaffen. Zur Systematisierung der Zementsteinporosität bieten sich einerseits Größenkriterien - wie Porengrößenverteilung und Gesamtporenanteil -, andererseits Formkriterien - wie Porenform und Porenformverteilung - an.

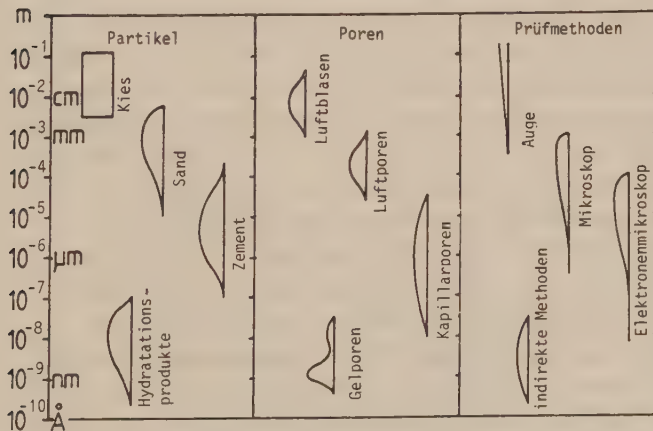


Bild 3 Porengrößenverteilung /44/

Aufgrund vielfältiger Untersuchungen und Messungen lassen sich für die einzelnen Porenarten die im Bild 3 gezeigten Größenordnungen angeben.

Die unterschiedliche Art der Entstehung der einzelnen Porenarten bedingt auch unterschiedliche Porenformen. Bild 4 zeigt die für den Zementstein möglichen Porenformen.

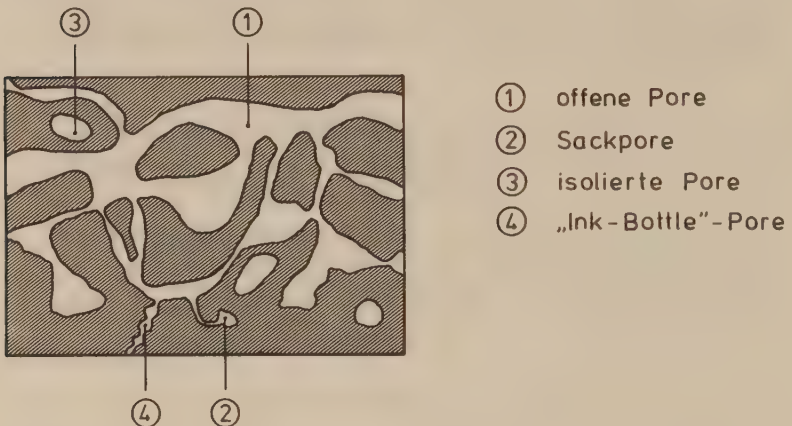


Bild 4 Porenformen; wie sie im Zementstein vorliegen können /45/

Die isolierten Poren liegen verstreut im Zementstein. Sie können kein Wasser aufnehmen und sind von außen unzugänglich. Wenn in diesem Zusammenhang von "geschlossen" gesprochen wird, so ist damit lediglich die Unmöglichkeit von Transportvorgängen von Flüssigkeiten gemeint. Keineswegs sind damit Molekülwanderungen ausgeschlossen. Dieses Porenmodell läßt sich mit Einschränkungen auf die Gelporen anwenden. Die Gelporen des Zementsteins liegen entweder geschlossen oder als Sack-

pore in Verbindung mit einer Kapillarpore vor. Ihre Form wird häufig als kugelig beschrieben, was jedoch nur im Zusammenhang mit einem Porenmodell gesehen werden darf. In /46/ werden einige in letzter Zeit häufig diskutierte Modelle für das Mikrogefüge des Zementsteins vorgestellt. Ebenso weisen die Verdichtungsporen im Beton eine geschlossene, kugelige Gestalt auf. Offene Poren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie durchgehend den Zementstein durchziehen und von der Oberfläche aus zugänglich sind. Diese Porenform ist charakteristisch für die Kapillarporen. Vereinzelt liegen die Kapillarporen auch in Form einer Sackpore vor, das heißt, sie enden irgendwo im Inneren des Zementsteins. In diesem Zusammenhang läßt sich eine klare begriffliche Abgrenzung vornehmen. Während geschlossene Poren wie die Gel- und Verdichtungsporen die Porigkeit des Betons ausmachen, hängt die Porosität des Betons einzig von den offenen Poren, den Kapillarporen ab.

In der vorliegenden Arbeit werden Maßnahmen zur Veränderung des Porengefüges durch Einbringen einer Flüssigkeit in den erhärteten Beton untersucht. Nur durch offene Poren hinreichender Größenordnung ist ein Transport von Flüssigkeit möglich. Deshalb sind für alle weiteren Betrachtungen nur die Kapillarporen von Bedeutung.

Porengröße	0,1 mm - 100 nm
Porenform	offene Poren, zum Teil Sackporen
Entstehung	Überschußwasser nach der Hydratation

Tabelle 2 Zusammenstellung der die Kapillarporen kennzeichnenden Merkmale

Sowohl die Größe als auch die Form der Kapillarpore sind veränderliche Größen. Mit fortschreitender Hydratisierung und unter Einwirkung von Gasen und Flüssigkeiten unterliegen sie einer ständigen, teilweise auch nur geringen Veränderung. Diese Tatsache läßt eine eindeutige Zuweisung von gewollten Porenstrukturänderungen auf die gewählte Maßnahme in vielen Fällen nicht zu, ohne dabei auftretende Randeffekte genau untersucht zu haben. Die Karbonatisierung z.B. führt durch die Umbildung der Hydratationsprodukte im Zementstein zu einer Umstrukturierung. Durch die Bildung von kristallinem CaCO_3 wird der Kapillarporenraum verkleinert, und somit die Dichtigkeit des Zementsteins erhöht.

3.2 Transportmechanismen im Zementstein

3.2.1 Strömung und Diffusion

Die Transportwege im Zementstein werden vom gesamten offenen Porenraum - den Kapillarporen gebildet. Über sie erfolgt der Transport von Gasen und Flüssigkeiten. Das Transportverhalten wird zum einen von den Eigenschaften des Transportsystems selbst, wie Porenform, Porengröße und Porengrößenverteilung des zu transportierenden Mediums ab.

Der wesentliche Stofftransport im Zementstein erfolgt entweder über Strömung oder Diffusion. Während bei der Diffusion der Massentransport aufgrund einer Partialdruckdifferenz bzw. eines Konzentrationsgefälles verursacht wird, setzt eine Strömung treibende Kräfte wie z.B. äußere Druckkräfte oder Oberflächenspannungen im Transportweg voraus. Eine weitere mögliche Art der Stoffbewegung ist die Knudsen'sche Molekularbewegung. Sie wird bei allen weiteren Betrachtungen jedoch vernachlässigt, da sie in Kapillarporen aufgrund ihrer eigenen Gesetzmäßigkeiten nicht vorkommt. Sie tritt nur dort auf, wo die freie Weglänge der Moleküle groß gegenüber den Abmessungen der Bewegungsräume ist oder sehr niedrige Gasdrücke herrschen.

Mit der Annahme, daß die Kapillarporen Größen zwischen 0,1 mm und 100 nm aufweisen und die freien Weglängen von Luft und Wasserdampf unter 100 nm liegen (siehe Tabelle 3), ist der Kapillarporenquerschnitt groß gegenüber der freien Weglänge des möglichen Transportgutes.

Stoff	Temperatur	Druck	
	°C	1bar	0,1bar
Luft	-50	0,0566	0,566
	0	0,0603	0,603
	50	0,0632	0,632
	100	0,0654	0,654
Wasserdampf	-50	0,033	0,33
	0	0,0382	0,382
	50	0,0428	0,428
	100	0,0472	0,472

Tabelle 3 Freie Weglänge von Luft und Wasserdampf
 (Angabe in $\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$) /47/

Bei der Strömung durch eine offenes Presssystem wird in Abhängigkeit des Druckverlustes vom Durchsatz in laminare und turbulente Strömung unterschieden. Für die laminare Strömung gilt nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz, daß der Stoffstrom der Druckdifferenz direkt proportional ist. Die entscheidende Größe ist die Zähigkeit des transportierten Stoffes. Der im weiteren behandelte Transportmechanismus "Permeabilität" stellt eine Form der laminaren Strömung dar. Der Zusammenhang zwischen laminarer und turbulenter Strömung wurde in der Literatur /48/ ausreichend dargestellt. Als Transportphänomen im Zementstein sind turbulente Stoffbewegungen von untergeordneter Bedeutung. /45/

Der wichtigste Transportmechanismus für den Zementstein stellt die Diffusion dar. Zu diesem Ergebnis führten zahlreiche Untersuchungen, die sich mit verschiedenen

Transporterscheinungen in Baustoffen auseinandersetzen. /45/, /49/ bis /51/. Das Wesen der Diffusion ist durch einen molekularen Stoffmischungsprozeß mehrerer Gase oder Flüssigkeiten auf Grund von Teildruck- bzw. Konzentrationsunterschieden gekennzeichnet, der nur solange anhält, bis in dem räumlichen System alle Potentialunterschiede der beteiligten Stoffe völlig ausgeglichen sind. Wie für die laminare Strömung ist auch für die Diffusion eine notwendige Voraussetzung, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle wesentlich kleiner als der Porendurchmesser ist.

Obwohl die Bewegungen der einzelnen Moleküle völlig ungerichtet sind und nach statistischen Gesetzen erfolgen, tritt dennoch ein makroskopisch feststellbarer Stofftransport nach einer gewissen Gesetzmäßigkeit auf. A.Fick stellte in dem 1.Fickschen Gesetz folgenden Zusammenhang dar.

$$I = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

I	Massenstromdichte	$\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right]$
D	Diffusionskoeffizient	$\left[\text{cm}^2 / \text{s} \right]$
c	Konzentration	$\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$
x	Diffusionsweg	$\left[\text{cm} \right]$

Demnach ist der Diffusionsstrom I proportional zum Gradienten der diffundierenden Substanz, wobei der Proportionalitätsfaktor D die Stoffeigenschaft der durchdringenden Substanz beschreibt und ein Maß für die Beweglichkeit der diffundierenden Teilchen darstellt. Das 1.Ficksche Gesetz beschreibt einen zeitunabhängigen

stationären Bewegungsvorgang, der bei einem homogenen und isotropen Werkstoff zu einem konstanten Werkstoffkennwert - dem Diffusionskoeffizienten D - führt. Instationäre Transportvorgänge, die die weg- und zeitabhängige Änderung der Konzentration des diffundierenden Stoffes berücksichtigen, erfolgen entsprechend dem 2. Fickschen Gesetz. Für eindimensionale Diffusionsvorgänge lautet die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

Neben der Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Stoffstruktur und vom Diffusionsmedium ist der Einfluß der Umgebungstemperatur und der Konzentration von Bedeutung.

Ist der Weg des Diffusionsmediums nicht durch eine poröse Trennwand - wie z.B. den Zementstein - behindert, lautet der Diffusionsstrom

$$I_0 = -D_0 \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

Der Diffusionsstrom I_0 ist größer als I , da das Diffusionsmedium nicht den Umweg über die Poren nehmen muß. Nach /52/ erhält man über das Verhältnis von I zu I_0 eine Aussage über die effektive Porosität des durchströmten Materials.

$$\epsilon_{\text{eff}} = I/I_0 \quad (4)$$

Die effektive Porosität ϵ_{eff} ist dem Anteil des Porenraumes proportional, der effektiv an dem Durchtritt des Gases beteiligt ist.

Zusätzlich zu der durch ein Partialdruckgefälle hervorgerufenen Diffusion kann ein Stofftransport über die zweidimensionale Oberflächendiffusion erfolgen. Diese liegt dann vor, wenn die diffundierenden Moleküle einer Gasart von den Porenwänden adsorbiert werden. Die Oberflächendiffusion bleibt bei der Beschreibung von Transportvorgängen in Zementstein vernachlässigt. Messungen /53/ der Diffusionsströme und Verzögerungszeiten von Helium, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ergaben, daß bei diesen Gasen keine Oberflächendiffusion zu berücksichtigen ist.

3.2.2 Kapillarität

Die Bewegungsvorgänge, von denen in diesem Abschnitt gesprochen werden soll, unterscheiden sich von den in 3.2.1 dadurch, daß die Druckunterschiede, die wie bei allen Transportvorgängen die Bewegung bewirken, nicht durch äußere Kräfte hervorgerufen werden, sondern durch innere Kräfte. Es handelt sich hierbei um kapillare Zugkräfte, die sich auf Grund der Grenzflächenspannung in den Zemensteinporen zwischen Porenwand, Flüssigkeit und Gasraum einstellen.

Der kapillare Flüssigkeitstransport in Baustoffen ist wegen der einer genauen Beschreibung völlig unzugänglichen Porenform, welche die treibenden und hemmenden Kräfte des kapillaren Transportes maßgeblich mitbestimmt, nur näherungsweise zu berechnen. Daher muß man entweder die wirklichen Poren durch einfache Porenmodelle ersetzen oder man betrachtet das ganze Geschehen makroskopisch, wozu jedoch außer ersten theoretischen Abschätzungen und einigen Versuchsergebnissen keine brauchbaren Unterlagen vorliegen. In dieser Arbeit wird das Porenmodell der kreiszylindrischen Röhre mit konstantem Radius zur Berechnung kapillarer Befeuchtungsvorgänge herangezogen. Im Bild 5 wird das Kapillarmodell vorgestellt.

In einer mit einem freien Flüssigkeitsspiegel verbundenen Kapillare steigt bei Vernachlässigung der Luftdruckunterschiede in verschiedenen Höhen die Flüssigkeitssäule um die kapillare Steighöhe H

$$H = \frac{2\sigma \cdot \cos\vartheta}{r \cdot \rho_F \cdot g} \quad [\text{cm}] \quad (5)$$

Hierin bedeuten

σ	Grenzflächenspannung der Flüssigkeit	$[\text{N/m}^2]$
ϑ	Randwinkel	
r	Radius der Kapillare	$[\text{cm}]$
ρ_F	Dichte der Flüssigkeit	$[\text{g/cm}^3]$
g	Erdbeschleunigung	$[\text{cm/s}^2]$

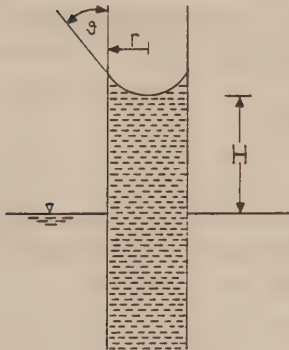


Bild 5 Modell einer Kapillare bei Aszension

Die maximale Steighöhe H resultiert also aus der Gleichgewichtsbetrachtung zwischen der vertikalen Resultierenden, der Grenzflächenspannung in der Berührungslinie Kapillare-Flüssigkeitsoberfläche und dem Gewicht der Flüssigkeitssäule.

Die Grenzflächenspannung hängt von den Arten der Kraftwirkung zwischen den jeweiligen Molekülen oder Atomen der beiden aneinandergrenzenden Stoffe ab. Der Einfluß der Temperatur ist hierbei vergleichsweise gering. Im Bild 6 sind die Grenzflächenspannungen von verschiedenen Stoffen gegen Luft und die zugehörigen Randwinkel aufliegender Wassertropfen bei einer Temperatur von 20°C dargestellt.

ORGANISCHE STOFFE

ANORGANISCHE STOFFE

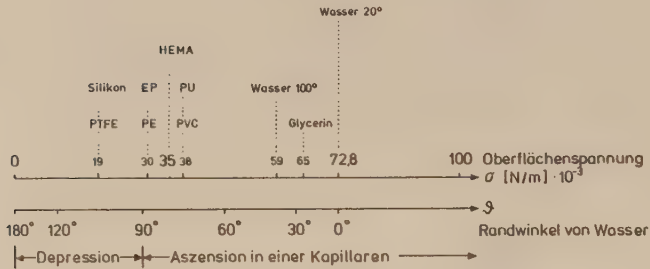


Bild 6 Beziehung zwischen der Festkörpergrenzflächen-
spannung und dem Randwinkel eines Wassertropfens
auf einer Festkörperoberfläche /50/

In Baustoffen grenzen beim Kapillartransport drei verschiedene Stoffe, Zementstein, eine Flüssigkeit und Luft aneinander. Im Bild 7 werden für den Berührungspunkt A die dort wirkenden Grenzflächenspannungen vektoriell dargestellt.

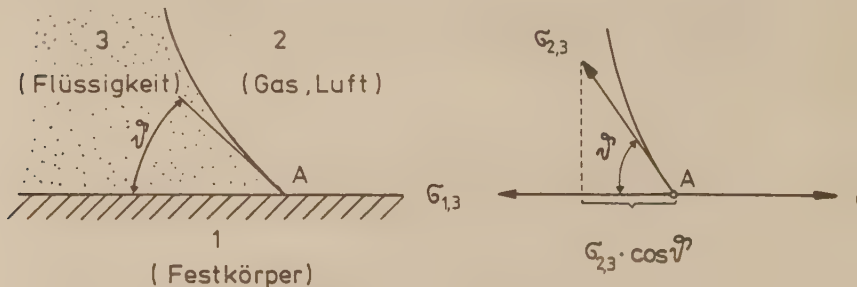


Bild 7 Kräftegleichgewicht am Berührungspunkt von
Festkörper, Flüssigkeit und Gas /54/

Nach dem zweiten Laplaceschen Satz ($\sigma_{1,2} = \sigma_{1,3} + \sigma_{2,3} \cos \vartheta$) folgt für den Randwinkel ϑ

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{2,3}} \quad (6)$$

Danach hängt der Randwinkel ϑ allein von den drei stoffbedingten Grenzflächenspannungen ab. Für die Annahme, daß der Feststoff eine ebene Oberfläche besitzt und energetisch homogen ist, besitzt der Randwinkel eine feste Größe.

Die Grundgesetze der Flüssigkeitsbewegung in einer Kapillare lassen sich nur mit starken Vereinfachungen auf das Kapillarsystem von Baustoffen übertragen. So ist weder eine eindeutige Beschreibung der Stoffgeometrie noch eine exakte Messung der treibenden Drücke in den Flüssigkeiten möglich. Wohl kann man die vom Porendurchmesser abhängigen Grenzen der Anwendung der Kapillarität aufzeigen.

Die obere Porenweite für Kapillaritätseffekte liegt bei ca. 1 mm /47/. In diesem Fall ist der Kapillardruck so gering im Vergleich zur Masse der Flüssigkeit, daß die Flüssigkeit aus der Pore ausfließen kann. Die untere Grenze läßt sich nicht exakt festlegen. Nach /47/ wird die Anwendung der Kapillargesetze verbunden mit dem Übergang von der Kundsenschen Molekularbewegung zur Diffusion. Ähnliche Abgrenzungen werden auch in /54/ getroffen.

Die Herleitung der in der einzelnen Kapillare wirkenden Drücke wird ausführlich in /54/ zusammengestellt. Die folgende Betrachtung beschränkt sich auf die wesent-

lichsten Drücke, um so die komplizierten Bewegungsvorgänge für eine Anwendung in dieser Arbeit aufzubereiten.

Das Bild 8 zeigt die Gesamtdruckverteilung auf eine senkrechte kreiszylindrische Kapillarpore.

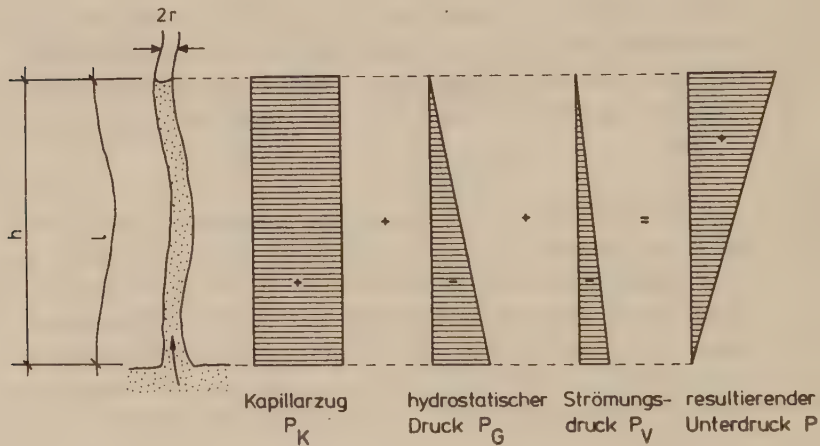


Bild 8 Druckverteilung bei einer aufsteigenden Flüssigkeitssäule /54/

Im einzelnen wirken: der Kapillardruck P_K

$$P_K = \frac{2\sigma \cdot \cos\vartheta}{r} \quad (7)$$

Darin kennzeichnet $\cos\vartheta / r$ die Krümmung des Meniskus. Da der Meniskus im Gleichgewichtszustand Kugelform annimmt /45/, weist er bei gegebenem Randwinkel seine größtmögliche Krümmung $\cos\vartheta / r$ und somit nach (7) den größten kapillaren Zug auf, d.h., der Meniskus ist voll

ausgelastet. Dann hängt der Unterdruck P_k für eine bestimmte Flüssigkeit und gegebenem Randwinkel nur von dem Kapillarradius ab. Ihm entgegen wirken der hydrostatische Druck P_G

$$P_G = \rho \cdot g \cdot h \quad (8)$$

und der Strömungsdruck P_v ,

$$P_v = \frac{8\eta}{r} \cdot \left(\frac{1}{h}\right)^2 \cdot h \cdot \frac{dh}{dt} \quad (9)$$

der den Transportwiderstand infolge der Viskosität η der Flüssigkeit berücksichtigt.

Betrachtet man die herrschenden Druckverhältnisse während des Flüssigkeitsaufstiegs für gut benetzbare Stoffe ($\theta = 0$) unter Vernachlässigung der Schwerkraft, so läßt sich folgende Beziehung für die Steighöhe h angeben:

$$h = \sqrt{\frac{\sigma \cdot r}{2\eta \cdot \left(\frac{1}{h}\right)^2}} \cdot t \quad [\text{cm}] \quad (10)$$

Obwohl mit Gleichung (5) ein Wert für die maximale Steighöhe H angegeben wurde, wächst nach (10) die Steighöhe h mit zunehmender Steigzeit t weiter an. Dieser Widerspruch resultiert aus den getroffenen Annahmen. Da sich diese Vereinfachungen jedoch erst bei sehr langen, für den Beton nicht relevanten Steigzeiten auswirken, kann mit (10) die Flüssigkeitsaufnahme an einem Porenmodell ausreichend beschrieben werden. Analog zur Steighöhe

nimmt auch die aufgenommene Flüssigkeitsmenge mit fortschreitender Steigzeit immer langsamer zu. Sowohl die Steighöhe als auch die aufgenommene Flüssigkeitsmenge lassen sich experimentell bestimmen. Über ausführliche Untersuchungen der kapillaren Wasseraufnahme von Baustoffen wird in /55/ berichtet. In der DIN 52 617 /56/ wird die Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten w geregelt, der ein Maß für die in einer bestimmten Zeit aufgesaugte, flächenbezogene Wassermenge darstellt.

3.3 Porenanalytische Meßverfahren

Eine systematische Porenanalyse ist erst dann möglich, wenn durch Untersuchungsmethoden eine detaillierte Bestimmung der Porositätskriterien (s. 3.1) möglich ist. Es existieren derzeit zwar eine Vielzahl an qualitativen und quantitativen Untersuchungsmethoden, jedoch lassen sich deren Ergebnisse und Aussagen nicht kritiklos miteinander vergleichen. Es existieren verschiedene Möglichkeiten, die die einer Porenanalyse zur Verfügung stehenden Meßmethoden zu ordnen.

Meßmethode	Abmessungsbereich (Porenradius [m])						
	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
freies Auge							→
Lichtmikroskop				←	→	→	→
Rasterelektronen- mikroskop		←	→	→	→	→	→
Durchstrahlungs- elektronenmikroskop	←	→	→	→	→	→	→
Wasseraufnahme			←	→	→	→	→
Gasdurchlässigkeit			←	→	→	→	→
Absorptions- geschwindigkeit			←	→	→	→	→
Druckporosimetrie		←	→	→	→	→	→
Diffusion	←	→	→	→	→	→	→
Sorption	←	→	→	→	→	→	→

Bild 9 Erfassbare Porengrößen in Abhängigkeit von der Meßmethode /45/

In Bild 9 werden für die im Zementstein vorkommenden Porengrößen mögliche Meßverfahren vorgestellt.

All diesen Meßverfahren liegen voneinander abweichende Prinzipien zugrunde, so daß die Entscheidung für eines oder mehrere Meßverfahren eine genaue Kenntnis der möglichen Aussagen erfordert. Erst durch die Kombination von mehreren Meßmethoden erhält man ein umfassendes Bild von der Porenstruktur des Zementsteins.

Die Meßverfahren lassen sich in zwei Gruppen einteilen: die direkten Verfahren liefern einen direkt zuzuordnenden Porenkennwert, wogegen bei den indirekten Verfahren der zu bestimmende Kennwert durch die Herleitung über eine andere meßbare Größe ermittelt wird.

Die direkten Verfahren sind ausnahmslos optische Verfahren, (im Bild 9 die ersten vier aufgeführten Methoden). Sie erlauben Aussagen sowohl über die Porigkeit als auch über die Porosität. Sie unterscheiden sich im wesentlichen durch die Höhe des Auflösungsvermögens. Bei den **lichtmikroskopischen Untersuchungen** wird die erreichbare Auflösung durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes (0,4 bis 0,8 μm) begrenzt. Wesentlich verbessert wird die Auflösung durch die Ausnutzung des Wellencharakters von bewegten Elektronen. Die Gruppe der mit Elektronenstrahlen arbeitenden Abbildungs- und Analysegeräte läßt sich in Transmissionselektronenmikroskope (TEM) und Rasterelektronenmikroskope (REM) unterteilen. Beim TEM (oder auch Durchstrahlungselektronenmikroskop DEM) im Bild 10 werden Elektronen von einer Kathode emittiert und durch eine Ringanode beschleunigt, durchlaufen einen Kondensor und durchsetzen das Objekt.

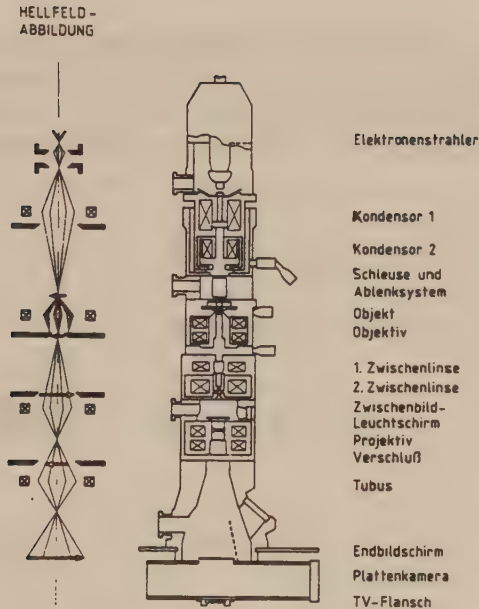


Bild 10 Aufbau der elektronenmikroskopischen Säule eines Transmissionselektronenmikroskopes (TEM) /57/

Dort werden je nach Dichte und Struktur des Objekts mehr oder weniger Elektronen gestreut, die dann nicht mehr zur Abbildung beitragen. Die transmittierten Elektronen werden von einer Objektivlinse wieder in einer Ebene vereinigt, wobei ein reales Zwischenbild entsteht. Das Zwischenbild wird nach Durchlaufen einer Projektionslinse weitervergrößert und auf einem Leuchtschirm abgebildet, bzw. auf einem für Elektronen empfindlichen Filmmaterial registriert /57/.

Das TEM erlaubt Vergrößerungen bis zu 20 nm. Allerdings ist die Auflösung bei dicken Objektschichten durch die Energieverluste der Elektronen stark begrenzt.

Mit dem **Rasterelektronenmikroskop (REM)** sind außer hohen Vergrößerungen bis zu 5 nm klare Erfassungen der Oberflächen-topographie möglich. Im Bild 11 ist der Aufbau und die Funktionsweise eines REM dargestellt. Die Strah-

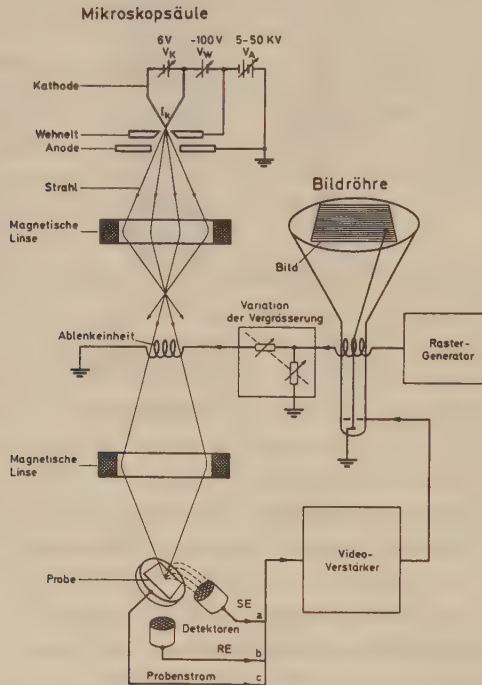


Bild 11 Prinzipieller Aufbau und Wirkungsweise des Raster-Elektronenmikroskopes /58/

lenerzeugung erfolgt wie im TEM. Durch die magnetischen Linsen wird der Elektronenstrahl auf 5 bis 20 nm /53/ verkleinert. Ein Ablenkgenerator sorgt für die zeilenförmige Abrasterung der Probe durch die Elektronensonde und synchron für die Wiedergabe des Bildes in einer

separaten Bildröhre. Die emittierten Sekundärelektronen und die rückgestreuten Elektronen werden von geeigneten Detektoren erfaßt und dienen nach Passieren des Videoverstärkers der Helligkeitsmodulation der Bildröhre. Nicht immer jedoch genügt der Aussagewert einer vergrößerten Abbildung. Häufig ist es für eine Analyse im Mikrobereich erforderlich, einzelne lokale Bereiche zu identifizieren. Hierzu bietet sich als Ergänzung zum REM die **energiedispersive Röntgenmikroanalyse** (EDX-Analyse) für eine schnelle qualitative Analyse der einzelnen Elemente an, dargestellt im Bild 12.

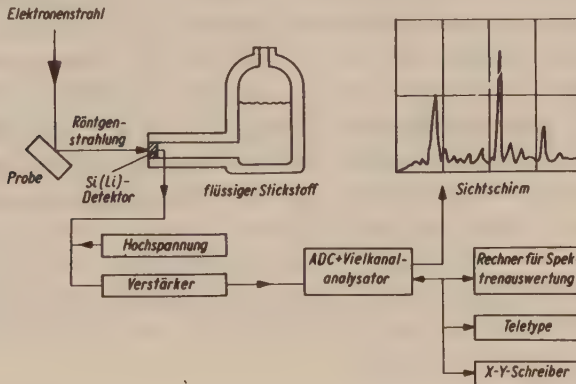


Bild 12 Funktionsweise eines energiedispersiven Röntgenmikroanalysesystems /59/

Bei der EDX-Analyse fällt die gesamte Röntgenstrahlung ungetrennt auf einen Silizium-Halbleiterdetektor. Sie wird dort absorbiert und ruft Ionisierungen hervor, deren Anzahl proportional der jeweiligen Energie des Röntgenquants ist. Nach der Umsetzung in Spannungsimpulse werden die entstandenen Signale digitalisiert, in einem Vielkanalanalysator sortiert und gemäß ihrer Intensität

auf dem Bildschirm wiedergegeben. Bei der EDX-Analyse handelt es sich um eine simultane Analyse, d.h. die Röntgenstrahlung aller erfaßbaren Elemente der Probe gelangt quasi gleichzeitig in den Analysator.

Bedingt durch das hohe Auflösungsvermögen von mikroskopischen Aufnahmen, ist der untersuchte Bereich sehr klein und häufig nicht repräsentativ für die gesamte Probe. Eine quantitative Porenanalyse erfordert deshalb einen relativ großen Zeitaufwand.

Die indirekten Meßverfahren liefern dagegen Aussagen, die den gesamten Probenbereich erfassen. Bei betontechnologischen Untersuchungen - speziell zum Themenbereich der Dauerhaftigkeit - werden sie deshalb meist den direkten Meßmethoden vorgezogen. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß der Rückschluß vom gemessenen Kennwert auf die Porosität nicht immer eindeutig und klar durchzuführen ist. Zur Erzielung von gesicherten Ergebnissen werden deshalb häufig mehrere indirekte Verfahren miteinander kombiniert, oder für indirekt beobachtete Phänomene werden durch zusätzliche direkte Messungen Erklärungsansätze gesucht.

Über die Messungen der **Wasseraufnahme** wird auf das Kapillarporenvolumen des untersuchten Materials geschlossen. Hierzu wird das Gewicht des infolge kapillarer Saugwirkung von einer getrockneten Probe aufgenommenen Wassers bestimmt.

Die Feststellung der **Gasdurchlässigkeit** - die Messung der Permeabilität - dient ebenfalls der Erfassung des offenen, durchströmbaren Porenraumes. Der Permeabilitätskoeffizient k ist ein Maß für die Gasdurchlässig-

keit einer Probe unter einem absoluten Druckgefälle. Žagar /60/ hat die Grundlagen zur Ermittlung der Gasdurchlässigkeit von porösen Baustoffen ausführlich untersucht und eine heute weitverbreitete Meßmethode entwickelt. /61/ - /64/

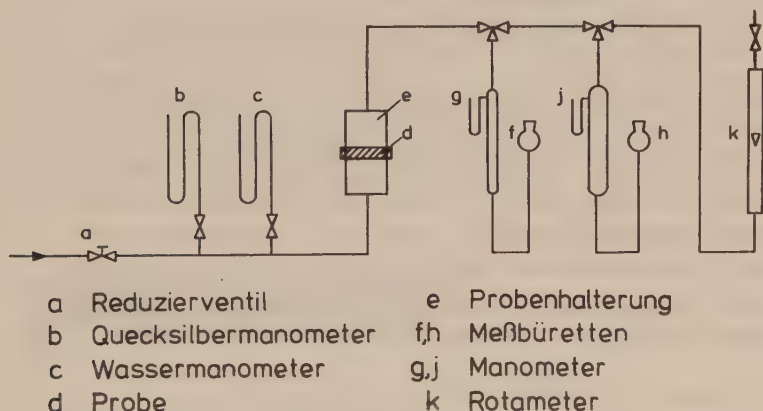


Bild 13 Meßapparatur zur Ermittlung der Gasdurchlässigkeit /65/

Die Anordnung dieser Meßapparatur zeigt das Bild 13. Über ein Reduzierventil wird ein bestimmter Überdruck auf einen definierten Prüfkörper gebracht und anschließend die durchströmte Gasmenge gemessen.

Das Hagen-Poiseuillesche Gesetz sagt aus, daß die Strömungsmenge Q dem Druck proportional ist. Damit läßt sich der Permeabilitätskoeffizient k wie folgt ermitteln:

$$k = \eta \cdot \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad [m^2] \quad (11)$$

Hierin bedeuten:

η	Viskosität des Gases	$[N \cdot s/m^2]$
Q	durchströmte Gasmenge	$[m^3]$
L	Dicke des Probekörpers	$[m]$
A	effektive Querschnittsfläche des Probekörpers	$[m^2]$
Δp	Prüfdruckdifferenz in bar	$[N \cdot s/m^2]$

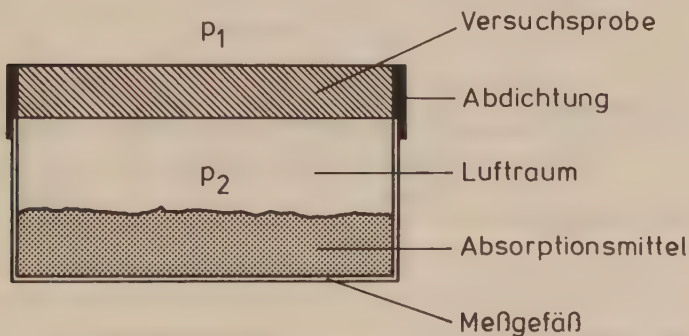
Die Dimensionsbetrachtung ergibt für den Permeabilitätskoeffizienten eine Fläche $[m^2]$ als Einheit. Da die Gasdurchlässigkeit jedoch mit einer Fläche wenig gemein hat, wurde von Žagar /66/ als Maßeinheit die Bezeichnung "Perm" vorgeschlagen. Ein Perm $[Pm]$ entspricht 1 cm^2 . Für eine allgemeingültige Anwendung konnte sich diese Bezeichnung aber nicht durchsetzen, sodaß in neueren Arbeiten wieder eine Fläche als Dimension erscheint.

Die Anwendung des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes setzt laminare Strömung voraus, da nur bei laminarer Strömung die Strömungsmenge Q dem Druck proportional ist. Liegt laminare Strömung vor, so muß sich beim Auftragen der Q -Werte über dem Druck eine Gerade ergeben.

Für die Messung der Permeabilität existieren noch weitere Verfahren mit voneinander abweichenden Meßprinzipien, /67/ bis /71/. Ein Vergleich der ermittelten Permeabilitätskoeffizienten läßt sich folglich nur als grober Überschlag durchführen. Die Größe des Permeabilitätskoeffizienten kann also nur im Zusammenhang mit dem angewandten Meßverfahren gesehen werden und stellt keinen absoluten Werkstoffkennwert dar.

Gleiches gilt für die Messung der **Diffusion**.

Auch hier stehen mehrere Meßverfahren zur Porenanalyse zur Verfügung. Prinzipiell lassen sich zwei Gruppen unterscheiden. Die Diffusion kann zum einem durch Partialdruckdifferenzen infolge unterschiedlicher Konzentrationen und zum anderen durch Partialdruckdifferenzen infolge unterschiedlicher Molekulargewichte gekennzeichnet sein. Zur ersten Gruppe zählen alle Meßverfahren zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit. In der DIN 52 615 /72/ ist die Versuchsdurchführung und -auswertung für Bau- und Dämmstoffe geregelt. Die meisten der in der Literatur diskutierten Ergebnisse wurden auf eine der DIN 52 615 vergleichbaren Weise gewonnen /73/ bis /76/.



p_1 Partialdruck , Probenaußenseite

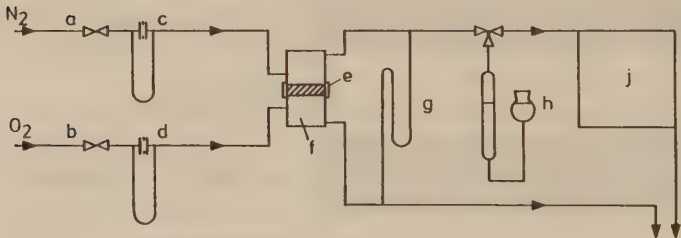
p_2 Partialdruck , Probeninnenseite

Bild 14 Versuchsanordnung für die Messung der Wasserdampf-Durchlässigkeit (schematisch) /73/

Hierbei grenzt eine plattenförmige Probe an den gegenüberliegenden Oberflächen an Luft gleicher Temperatur, aber unterschiedlicher relativer Feuchte (Bild 14). Der

unter dem Einfluß des Dampfdruckgefälles zwischen den Probenoberflächen sich einstellende Dampfdurchgang wird gravimetrisch ermittelt.

Die Möglichkeit, den Diffusionswiderstand porösen Materials zu bestimmen, beruht auf dem Bestreben von zwei verschiedenen Gasen, die durch unterschiedliche Molgewichte bedingte Partialdruckdifferenz auszugleichen. Ausgehend von der Apparatur zur Messung der Gasdurchlässigkeit (Bild 13) entwickelte Žagar /52/ eine Meßeinrichtung, bei der die Probe als Wand zwei verschiedene Gase voneinander trennt und eine Diffusion des einen Gases in das andere durch die Porenkanäle bewirkt.



- | | |
|---|-------------------|
| a Stickstoffleitung | f Probenhalterung |
| b Sauerstoffleitung | g Manometer |
| c,d Mengenmeßstrecken
(Kapillare, Manometer) | h Meßbürette |
| e Probe | j Gasanalysator |

Bild 15 Apparatur zur Messung der Gasdiffusion /65/

Die im Bild 15 dargestellte Apparatur zur Messung der Gasdiffusion besteht im wesentlichen aus den Zuführungsleitungen für Sauerstoff und Stickstoff, Manometern als Mengenmeßstrecken, der Probe mit Halterung und dem Gasanaly-

sator, der auf der mit Stickstoff beaufschlagten Seite des Prüfkörpers die durch den Prüfkörper hindurchdiffundierte Sauerstoffmenge angibt.

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten D wird aus dem 1. Fickschen Gesetz (1) abgeleitet.

$$D = \frac{Q \cdot L}{A \cdot C} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (12)$$

Hierin bedeuten:

- Q Durchflußmenge $[\text{m}^3/\text{s}]$
- L Dicke des Probekörpers $[\text{m}]$
- A effektive Querschnittsfläche des Probekörpers $[\text{m}^2]$
- C Konzentrationskennwert

Neuere Entwicklungen seitens der Gasanalysetechnik konnten die Aussagequalität dieses Meßverfahrens noch steigern.

Mit dem **Quecksilberdruckporosimeter** können Angaben über das Gesamtporenvolumen und die Porengrößenverteilung gemacht werden. Hierzu wird Quecksilber als inkompressible nicht benetzende Flüssigkeit mit hohem äußeren Druck in das Porensystem der Probe gepreßt.

Aufgrund der Druck-Radius-Beziehung

$$r = \frac{2\sigma \cdot \cos \vartheta}{p} \quad (13)$$

- r Porenradius $[\text{m}]$
- σ Grenzflächenspannung $[\text{N/m}]$
- p Druck $[\text{N/m}^2]$
- ϑ Randwinkel

kann dabei die bei einem bestimmten Druck aufgetretene Füllung von Poren mit Quecksilber einem definierten Porenradius zugeordnet werden /77/. Das Funktionsschema eines Quecksilberdruckporosimeters wird im Bild 16 gezeigt.

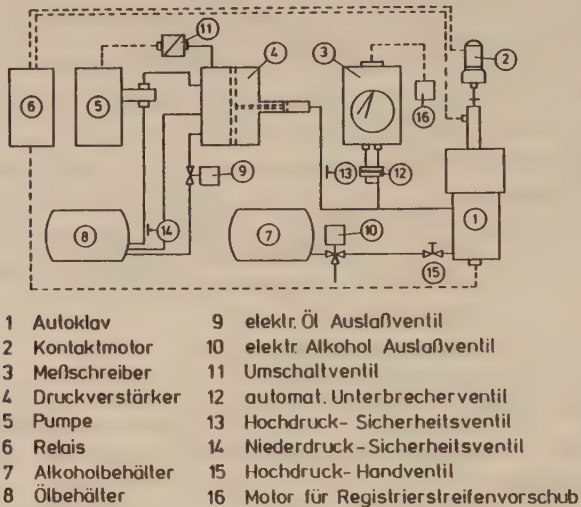


Bild 16 Funktionsschema des Quecksilberdruckporosimeters /65/

Gerätebedingt können nur sehr kleine Prüfkörper gemessen werden, die etwa im Bereich bis zu einigen Gramm Substanzmenge liegen. Die Quecksilberdruckporosimetrie kann somit nur schwerlich repräsentativ für das gesamte Material sein.

Als Verfahren zur Bestimmung der Verteilung besonders kleiner Poren dient die **Sorptionsmessung**, die auf der Anlagerung von Gasmolekülen (meist Stickstoff) an der inneren Oberfläche des Prüfkörpers beruht. Aufgrund theoretischer Erkenntnisse läßt sich Aufschluß über die

Zahl der Molekülschichten und die Dichte der Molekülpackung im adsorbierten Zustand gewinnen, mit der das Gas an der inneren Oberfläche angelagert wird. Da die Bindungsenergien, denen das adsorbierte Gas in diesem Zustand unterworfen ist, unter anderem auch in signifikanter Weise von der Krümmung der inneren Oberfläche, damit also vom "Porenradius" abhängen, kann man angeben, bei welchem Gaspartialdruck welche Porenklasse an ihrer zugehörigen inneren Oberfläche mit adsorbiertem Gas belegt ist /49/. Mit Hilfe dieser BET-Theorie läßt sich die Porengrößenverteilung im Bereich von 1 bis 50 nm errechnen.

Sowohl für die Druckporosimetrie als auch für Sorptionsverfahren gilt, daß eine Aussage über die Porenverteilung nur dann möglich ist, wenn zuvor eine Annahme über die in der Probe vorliegenden Porenformen getroffen wurde.

3.4 Harz-System

Im Kapitel 2.4 wurden wesentliche Aufgaben genannt, die eine Tränkung erfüllen soll. Das Lösen dieser Aufgaben hängt zwangsläufig von den Bedingungen ab, denen das eingesetzte Harz-System gerecht werden muß. Aus diesem Grund wurden vor der Auswahl für ein Harz-System zunächst die Anforderungen an ein für eine Tränkung geeignetes Harz-System zusammengestellt. Im einzelnen handelt es sich hierbei um folgende Vorgaben:

- niedrige Viskosität
- geringe Molekülgröße, um das Eindringen in enge Kapillarporen zu ermöglichen
- variabel einstellbare Topfzeit
- wasserverträglich, um unterschiedliche Feuchteverhältnisse berücksichtigen zu können
- verseifungsbeständig, auch in alkalischer Umgebung
- lösungsmittelfrei
- wasserbeständig
- geringe Umweltbelastung
- keine Verfestigungseffekte

Aufgrund eigener Untersuchungen, wurde die Gruppe der Hydroxyethylmethacrylate (HEMA) als geeigneter Stoff erkannt, die oben genannten Bedingungen zu erfüllen und somit für eine Tränkung geeignet zu sein. Über die umfangreichen Untersuchungen, welche die teilweise komplizierten und aufwendigen Wege zu einem einsetzbaren Tränkmedium zeigen, wird im Zusammenhang mit der Darstellung der experimentellen Untersuchungen ausführlich berichtet.

Wenn im folgenden von einem Harzsystem gesprochen wird, so werden darunter alle für eine Reaktion notwendigen Komponenten verstanden - unabhängig, ob die einzelnen Komponenten unvermischt, vermischt oder bereits ausgehärtet vorliegen. In diesem Fall besteht das Harzsystem aus dem monomeren HEMA, einem speziellen Härter und einem geeigneten Beschleuniger. Die einzelnen Komponenten mit ihren spezifischen Eigenschaftsmerkmalen und das Zusammenwirken des Harzsystems werden später noch ausführlich behandelt.

3.4.1 Grundlagen der Acrylatchemie

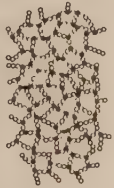
Acrylate stellen eine der vielfältigen Formen von Kunststoffen dar. Um diese acrylatspezifischen Eigenschaften im Rahmen der Kunststoffe einordnen zu können, ist es notwendig, zunächst eine Darstellung der chemischen Grundlagen zu geben.

Kunststoffe sind - abgesehen von Siloxanen - organische Stoffe, d. h. chemische Verbindungen des Kohlenstoffs. Die Vielfalt der Kohlenstoffverbindungen beruht auf der Eigenschaft der Kohlenstoffatome, untereinander chemische Bindungen eingehen zu können. Diese Mehrfachbindungen zwischen C-Atomen sind sehr energiereich und können deshalb leicht aufgespalten werden, man spricht von ungesättigten Verbindungen. Die zunächst im monomeren Zustand vorliegenden Moleküle werden zu Makromolekülen, den Polymeren, synthetisch miteinander verknüpft. Erst die Polymere bestimmen mit der Größe und Gestalt ihrer Makromoleküle die mechanischen Eigenschaften des jeweiligen Kunststoffes.

Das Bild 17 gibt einen umfassenden Überblick über die Bildung und Struktur von Polymeren. So lassen sich Kunststoffe zum einen aufgrund ihrer verschiedenen Bildungsreaktionen unterscheiden und zum anderen erfolgt eine Einteilung nach ihrem mechanisch-thermischen Verhalten, dargestellt über die unterschiedliche Anordnung ihrer Makromoleküle.

Im folgenden werden zunächst die einzelnen Reaktionsarten und danach die verschiedenen Polymere voneinander abgegrenzt - mit Schwerpunkt auf den für die

Acrylate maßgebenden Eigenschaften. Eine exakte Zuordnung zu dem hier verwandten Harzsystem erfolgt im nächsten Kapitel.

Monomere	Polyreaktion	Polymere			
ungesättigte Verbindungen	Polymerisation	Thermoplaste		Elastomere und Thermoplaste	Duroplaste
		amorph	teilkristallin	amorph	amorph
	Polykondensation	linear, fadenförmig	fadenförmig teils gebündelt	weitmaschig vernetzt	eng vernetzt
	Polyaddition				

 Molekülkette
 Vernetzungspunkt

Bild 17: Bildung und Struktur von Polymeren

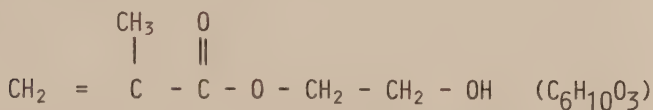
Hinsichtlich der Bildungsreaktionen werden 3 Gruppen unterschieden:

"Die Polyaddition ist eine Anlagerungsreaktion aus mehreren Grundstoffen ohne Abspaltung niedermolekularer Verbindungen wie Wasser usw. bei der Polykondensation und geht - im Gegensatz zur Polymerisation - ohne Mitwirkung von Kohlenstoff-Doppelbindungen durch Verschiebungen (Umlagerung, Wanderung) von Atomen (häufig von Wasserstoff) zwischen den Monomeren (zum Nachbarmolekül) vor sich." /78, S. 25/

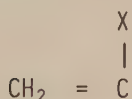
"Die Polykondensation ist eine Bildungsreaktion von Kunststoffen aus gleichen oder verschiedenartigen Molekülen unter Abspaltung flüchtiger und kondensierender Nebenprodukte, meist Wasser, auch Ammoniak oder Alkohol." /78, S. 24/

Die dritte Verknüpfungsreaktion von Monomeren stellt die Polymerisation dar. Sie wird ausführlicher erläutert, da sie bei der Bildung von polymeren Acrylaten die maßgebende Reaktionsart ist. Zur Polymerisation befähigt sind Monomere mit einer angesättigten, formelmäßig durch das Symbol des Doppelvalenzstrichs gekennzeichneten Bindung zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen. Deren latente Bindungsenergie kann durch einen reaktiven Initiator so aktiviert werden, daß aus dem Monomer mit Doppelbindung ein Radikal mit Einfachbindung und freier Valenz entsteht. Dieser Fall wird als Radikalkettenpolymerisation bezeichnet. Neben der radikalischen findet auch noch die ionische Polymerisation Anwendung, bei der nach der Aufspaltung der Doppelbindung ein reaktionsfähiges Ion entsteht.

Im Falle des Hydroxethylmethacrylates liegt eine Radikalkettenpolymerisation vor.

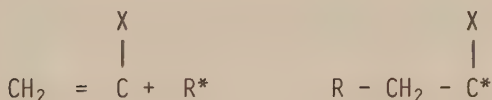


In abgekürzter Schreibweise hat das Monomer folgende Form

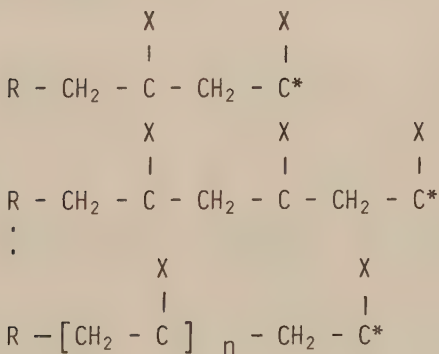


Mit R^* als Starter-Radikal und R als Wachstums-Radikal sieht der Polymerisationsverlauf folgendermaßen aus: /79/

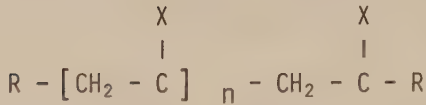
a) Start



b) Wachstum



c) Abbruch (hier: Wechselwirkung zweier aktiver Kettenenden)



Da die Auflösung des ersten Reaktionsschrittes, der Startreaktion, zur Bildung eines reaktionsfähigen Radikals eine höhere Aktivierungsenergie erfordert als die darauffolgenden Wachstumsschritte beim Aneinanderreihen immer weiterer Monomere, ist die Wachstumsgeschwindigkeit sehr viel größer als die Startgeschwindigkeit.

Je größer die Zahl der Aktivatoren ist, um so mehr Startreaktionen werden ausgelöst und um so kürzer werden die Ketten.

Die Polymerisation des gesamten Ansatzes aller Monomermoleküle verläuft nach folgendem qualitativen Zeit-Umsatz-Diagramm:

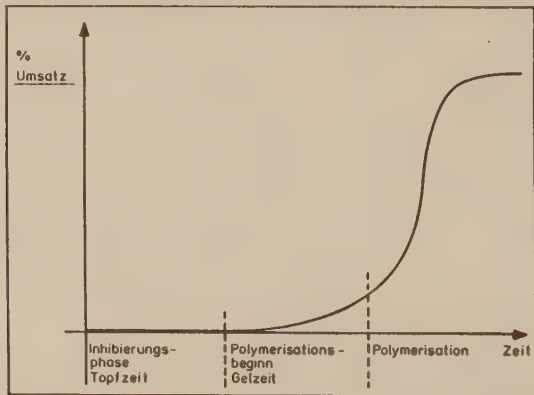


Bild 18 Zeit-Umsatz-Diagramm bei der Polymerisation von Acrylaten

Die Inhibierungsphase, oder auch Topfzeit ist dadurch gekennzeichnet, daß noch keine Polymerisation stattfindet. Ursache hierfür ist der im System gelöste Luftsauerstoff, der ein aktiver Inhibitor für die Härtung ist, und zugesetzte Inhibitoren, die notwendig sind, um das Acrylat-Monomer-System lange lagerstabil zu halten. Vor allem Luftsauerstoff fängt die sich aus Starter und Aktivator bildenden reaktiven Radikale ab und unterbindet so den Polymerisationsstart. Erst nachdem der Luftsauerstoff (u. die Inhibitoren) "verbraucht" sind erhält man Polymere, was sich in einem Ansteigen der Viskosität und einer Erwärmung der Ansätze anzeigt. Dies ist das Ende der Topfzeit. Der Stabilisator für das verwendete Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) ist Hydrochinonmethylether ($C_7H_8O_2$). Die bereits werksseitig vorgegebene Inhibitormenge führte zu Topfzeiten von ca. 20 Minuten. Über Veränderungen der Inhibitormenge und/oder der Zugabemenge des Aktivators läßt sich die Topfzeit in Grenzen verlängern oder verkürzen. Da im Falle einer Tränkung die Topfzeit die zur Verfügung stehende Eindringzeit des Harzsystems bedingt, ist diese Möglichkeit der zeitlichen Steuerung von großer Bedeutung.

Der Anfang der anschließenden Polymerisation ist durch die Gelzeit gekennzeichnet. Diese kurze Phase stellt den Übergang von den flüssigen Monomeren zu den ausgehärteten Polymeren dar. Das Kettenwachstum erfolgt dann sehr schnell. Nach /80/ können in 10^{-2} bis 10^{-3} s Ketten mit über 1000 Monomereinheiten gebildet werden.

Wie bei vielen Polymerisationen läßt sich auch bei den Acrylaten gegen Ende der Reaktion ein deutlicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit beobachten. Diese

Selbstbeschleunigung ist eine direkte Folge der erhöhten Viskosität des Harzsystems und ist mit einer stärkeren Eigenerwärmung verbunden. Dieses Phänomen ist bekannt als Trommsdorff-Norrish-Effekt./80/

Der Kettenabbruch und damit das Ende der Polymerisation kann auf verschiedene Arten erfolgen: 1. Wechselwirkung zweier aktiver Kettenenden; 2. Reaktion eines aktiven Zentrums auf ein anderes Molekül; 3. Abbruch durch Übertragung des aktiven Zentrums auf ein anderes Molekül; 4. Wechselwirkung mit Verunreinigungen. Die häufigste und auch für diese Arbeit maßgebende Abbruchreaktion ist die unter 1. genannte.

Beim Aufbau von Makromolekülen können, wie im Bild 17 gezeigt, je nach Ausgangsprodukten und Herstellungsbedingungen linear verkettete Fadenmoleküle, verzweigte Fadenmoleküle, weit oder eng vernetzte Makromoleküle entstehen. Das Verhalten der Kunststoffe in Abhängigkeit von der Temperatur wird weitgehend durch die unterschiedliche Struktur ihrer Makromoleküle bestimmt. Diese bildet die Grundlage der Einteilung der Kunststoffe in die Hauptgruppen der Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste. /81/

Das Bild 19 zeigt die unterschiedlichen Schubmodul-Temperatur-Beziehungen der einzelnen Kunststoffe.

Der Schubmodul ändert sich nicht gleichmäßig mit der Temperatur. Es ergeben sich vielmehr drei Zustandsbereiche in denen die Abhängigkeit von der Temperatur gering ist, und dazwischen zwei Übergangsbereiche, in denen geringe Änderungen der Temperatur zu starken Eigenschaftsänderungen führen.

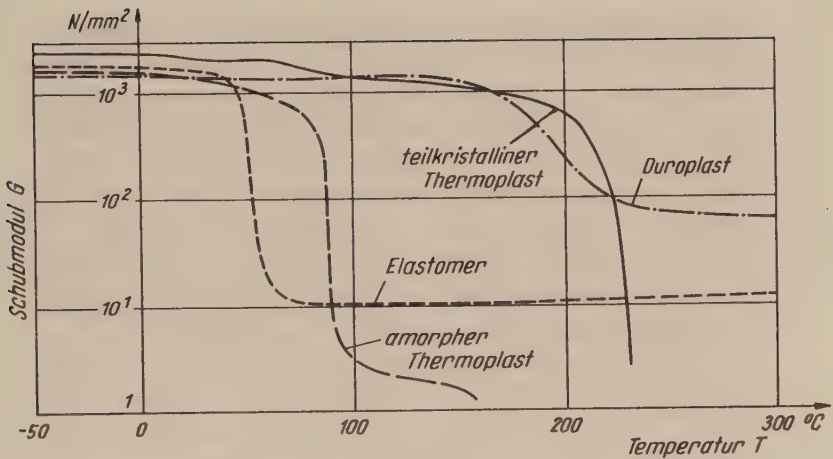


Bild 19: Schubmodul-Temperatur-Diagramm zur Kennzeichnung der Kunststoffe /78/

Zum eindeutigen Verständnis der nachfolgenden Ausführungen werden die verschiedenen Bereiche beispielhaft für einen amorphen Polymer-Werkstoff im Bild 20 dargestellt.

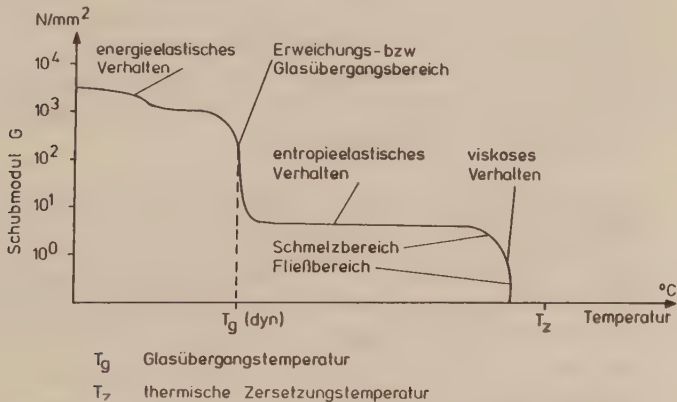


Bild 20: Schema der thermisch-mechanischen Zustandsbereiche bei einem amorphen Kunststoff /82/

Die linearen fadenförmigen Molekülketten der **Thermoplaste** bestehen aus einzelnen individuellen Makromolekülen, die sich aus bifunktionellen Monomeren gebildet haben. Bifunktionalität bedeutet, daß die Monomeren nur zu linearen Makromolekülen polymerisieren können. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen können sich zwei oder mehr wachsende Ketten unregelmäßig verknüpfen. Man unterscheidet amorphe und teilkristalline Thermoplaste. Während bei den amorphen Thermoplasten die Molekülketten überwiegend ungeordnet verknäuelte sind, bilden die Fadenmoleküle der teilkristallinen Thermoplaste häufig Bündel von Molekülketten, die zwischen in der gängigen Fachliteratur als "gelenkwirksam erweichter Bereich" bezeichneten Gebieten liegen. In der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls zeigt sich der deutliche Unterschied zwischen den beiden Thermoplastarten. "Bei teilkristallinen Thermoplasten gehen bei der Glasübergangstemperatur nur die amorphen Bereiche in den entropieelastischen Zustand über, während die kristallinen Bereiche weiterhin einen energieelastischen Charakter aufweisen. Je höher der Kristallinitätsgrad ist, um so geringer ist der Abfall des Schubmoduls bei der Glasübergangstemperatur." /82, S. 101/ Fehlt der kristalline Bereich, wie beim amorphen Thermoplast, fällt der Schubmodul beim Erreichen der Erweichungstemperatur fast vollständig ab.

Bei zunehmender Erwärmung werden bei Thermoplasten irgendwann unterhalb der thermischen Zersetzungstemperatur die intermolekularen physikalischen Bindungskräfte durch verstärkte thermische Molekülbewegungen überwunden, so daß die Thermoplaste den Zustand einer mehr oder weniger hochviskosen Flüssigkeit annehmen. Bei Abkühlung kehrt sich der Vorgang um. Er ist reversibel und kann, solange keine chemische Änderung der Makromo-

leküle auftritt, beliebig oft wiederholt werden /82/.

Elastomere und **Thermoplaste** sind weitmaschig vernetzte hochpolymere Werkstoffe. Die Monomeren sind mindestens zum Teil trifunktionell und bilden somit ein räumliches Netzwerk. Die nur relativ wenigen Verknüpfungspunkte erlauben eine gewisse Bewegung der Polymere, verhindern jedoch bei höheren Temperaturen ein Loslösen voneinander, so daß diese Kunststoffe sich nicht mehr verflüssigen lassen. Für Elastomere liegt die Glasübergangstemperatur unter 0°C ; Thermoplaste gehen zwischen 0°C und 20°C vom energie- in den entropieelastischen Bereich über. Bei Raumtemperaturen liegen sowohl die Elastomere als auch die Thermoplaste im entropieelastischen Zustand vor. Da die Kunststoffe in diesem Zustand einen gummielastischen Charakter aufweisen, wird dieser Zustand auch als gummielastisch bezeichnet.

Bei den **Duroplasten** bilden die Makromoleküle ein engmaschiges räumliches Netzwerk. Sie sind tri- oder mehrfunktionell. In ihrem gesamten Gebrauchstemperaturbereich sind sie glasighart und lassen sich auch bei höheren Temperaturen kaum mehr erweichen. Ein Aufschmelzen ist wegen der chemischen Vernetzung nicht möglich. Vorprodukte für Duroplaste sind noch nicht polymere, flüssige oder schmelzbare "härtbare" Harze. Den Vorgang der räumlichen Vernetzung der Duroplaste nennt man deshalb auch Aushärtung. Obwohl reines HEMA die Eigenschaften eines Thermoplasten aufweist, läßt sich das ausgehärtete Harzsystem infolge der Zugabe von vernetzenden Zusätzen als ein Duroplast kennzeichnen.

3.4.2 Zusammensetzung des verwendeten Harzsystems

Die Basis für das Harzsystem stellt das Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) dar. Dieses Monomer ist ein Derivat der Methacrylsäure und wird durch Veresterung zu einem Methacrylsäureester. HEMA ist eine klare Flüssigkeit mit esterartig, schwach stechendem Geruch. In der Tabelle 4 sind die wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt, die für die experimentellen Untersuchungen von Bedeutung sind.

Monomer	2-Hydroxyethylmethacrylat
Strukturformel	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array} $
Stabilisator	Hydrochinonmethylether
Reinheitsgrad	min 97 % HEMA
Säuregehalt	max 1,5 % Säure-Base-Titration
Molekulargewicht	130,1
Dichte	1,07 (20 °C)
Berechnungsindex	1,453 (20 °C)
Siedepunkt	ca. 250 °C (1013 mbar)
Flammpunkt	101 °C (1013 mbar)
Erstarrungspunkt	unter - 60 °C
Dampfdruck	ca. 0,1 mbar (20 °C)
Polymerisationswärme	50 kJ/mol
Viskosität	5,0 mPa s (30°C)
Größe des Monomermoleküls	10,5 Å
Oberflächenspannung	0,0035 N/m ²

Tabelle 4: Technische Daten des HEMA /83/

Aus der Strukturformel läßt sich erkennen, daß zwischen den C-Atomen nur eine Doppelbindung vorliegt, so daß die HEMA-Monomere bei der Polymerisation linear verkettet. Reines HEMA weist demnach die Eigenschaften eines Thermoplasten auf. Das zur Tränkung benutzte Acrylat ist jedoch werksseitig bereits mit einem vernetzenden Zusatz versehen. Dadurch können sich bei der Polymerisation räumlich vernetzende Makromoleküle bilden. Je nach Vernetzungsgrad handelt es sich bei dem ausgehärtetem HEMA um einen Kunststoff mit duroplastischen bis elastomeren Eigenschaften.

Zur Auslösung der Polymerisation kam ein aus Härter und Beschleuniger bestehendes Redoxsystem zur Anwendung. Als Härter wurde das Oxidationsmittel Ammoniumperoxidisulfat (APS) gewählt. Die Summenformel für das APS lautet $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8$. APS liegt als weißes Pulver vor und ist in Wasser gut lösbar. Als Reduktionsmittel wurden für die Untersuchungen drei verschiedene Möglichkeiten praktiziert. Hervorgehend aus den Voruntersuchungen kam zunächst Rongalit C (RC) zum Einsatz. RC ist ein Natriumformaldehydsulfoxylat /84/ mit der Strukturformel $\text{Na SO}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und wird auch als Natriumsalz der Hydroximethansulfinsäure /85/ bezeichnet. RC liegt als weißes, gut in Wasser lösliches Pulver vor.

Das Zusammenwirken von APS mit RC verläuft nach dem Prinzip eines Redox-Systems, d. h. RC versucht Elektronen abzugeben, wogegen APS Elektronen von anderen Stoffen (hier RC) abspaltet und aufnimmt. Bei der Reaktion von APS mit RC entstehen unter Abspaltung von Ammoniak, erkennbar an dem stechenden Geruch, Radikale. Diese wiederum starten dann die Polymerisation des HEMA.

Im Laufe der Untersuchungen zeigte es sich, daß ein Harzsystem bei dem alle reaktionsfähigen Komponenten vor dem Tränken gemischt werden, sich in einem Experimentalprogramm eher hindernd auswirkt. In einer eigenen Versuchsreihe wurde geprüft, inwieweit es möglich war, eine Komponente des Harzsystems durch einen der Bestandteile des Zementsteins wenigstens teilweise zu ersetzen. Es zeigte sich, daß die zwar nur in Spuren im Zement vorhandenen Eisen-II-Oxide $Fe^{2+}O^{2-}$ ausreichend waren, gemeinsam mit APS Radikale zu bilden und somit die Polymerisation zu starten. In /80/ wird ebenfalls eine Redox-Reaktion aufgezeigt, worin die Initiatoreigenschaften der Eisen-II- Ionen genutzt werden. Dem Vorteil, nunmehr nur noch ein zweikomponentiges Harzsystem zur Verfügung zu haben, stand der Nachteil gegenüber, daß eine derart gestartete Polymerisation eher behindert abläuft. Wenngleich diese Tatsache dazu führte, bei weiteren Untersuchungen die Aktivierung der Polymerisation durch die Zugabe eines Beschleunigers zu verstärken, kann die Initiatorwirkung des Zementsteins selbst für die baupraktische Anwendung von großer Bedeutung sein. Die dritte und für den größten Teil der Tränkung benutzte Möglichkeit die Polymerisation zu starten, beruhte auf einem Weiterentwicklungsprodukt der chemischen Industrie. Mit Plexilith 393 kam ein Beschleuniger zum Einsatz, der in der Wirkung mit RC vergleichbar war, jedoch in der Dosierung einfacher zu handhaben war. Die genaue Zusammensetzung des Beschleunigers konnte werkseitig nicht angegeben werden. Mit Plexilith 393 ließen sich die erforderlichen Topfzeiten exakter einstellen, so daß die für diese Arbeit maßgebenden Tränkungen mit dem Harz-System HEMA-APS-Plexilith durchgeführt wurden.

3.5 Überlegungen zum Versuchsprogramm

Im Kapitel 2.4 wurden Anforderungen formuliert, denen eine wirksame Tränkung gerecht werden soll. Die Überlegungen zu einem Versuchsprogramm müssen also zunächst Antwort geben, welche Methoden eine verwertbare Aussage über zielgerichtete Wirkungsweisen der Tränkung erlauben.

Die Tränkung bewirkt Veränderungen im oberflächennahen Kapillarporenraum. Für die experimentellen Untersuchungen müssen demzufolge Meßverfahren daraufhin untersucht werden, inwieweit sie zum Einsatz einer Porenanalyse im Rahmen dieser Arbeit geeignet sind. Das Kapitel 3.3 dokumentiert eine solche kritische und bewertende Auseinandersetzung. Bei der Entscheidung für oder gegen ein bestimmtes Meßverfahren muß die wissenschaftliche Bedeutung der Aussagekraft der Meßergebnisse im Vordergrund stehen. Bei der Vielfalt der zur Verfügung stehenden Meßmethoden sollte auch der Aspekt, inwieweit zeitlich aufwendige Verfahren in Relation zur deutlichen Steigerung der Aussagekraft der Meßergebnisse stehen, nicht unberücksichtigt bleiben.

Die für diese Arbeit gewählte Versuchsdurchführung basiert darauf, zunächst Meßmethoden auszuwählen, die eine phänomenologische Betrachtungsweise der Auswirkungen der Tränkung erlauben. Da diese jedoch keine Erklärungsansätze für die Ursache der Veränderung der Kapillarität liefern, müssen die Meßergebnisse anschließend bzw. parallel durch Strukturuntersuchungen ergänzt werden.

Bis auf wenige Voruntersuchungen lagen zu Beginn der Arbeit keine Ergebnisse über die Wirkung von organischen Gelschichten in Kapillarporen vor. Ebenso fehlten quantifizierte Aussagen über das Zusammenwirken der einzelnen Harzkomponenten sowie der die Reaktion beeinflussenden Parameter.

Derartige Voraussetzungen bedeuten bei einer Versuchsplanung, daß die einzelnen Untersuchungsphasen zwar zielorientiert, aber nicht unbedingt zielführend sein müssen. Demzufolge gibt der Versuchsplan einen Rahmen mit bekannten Anfangsbedingungen und definiertem angestrebtem Ziel. Er kann allerdings keine exakten Vorgaben für die erfolgreichen Wege geben, erfolgreich im Hinblick auf das Ziel der Arbeit.

Solch ein Versuchsprogramm stellt erhöhte Anforderungen an die Durchführung und bedingt sowohl eine gesteigerte Aufmerksamkeit wie auch eine besonders systematische Bearbeitung.

4. Experimentelle Untersuchungen

4.1 Planung des Versuchsprogramms

Gemäß der im vorangegangenen Kapitel dargelegten Anforderungen an die Versuchsplanung, soll ein Programm erstellt werden, bei dem durch gezielte Parametervariation sowohl den unterschiedlichen Zusammensetzungen und Lagerungsbedingungen der zu tränkenden Versuchskörper als auch den unterschiedlichen Tränkmechanismen Rechnung getragen wird.

Die Auswahl der Parameter für die unterschiedlichen Mischungszusammensetzungen basiert auf der Überlegung, nur die Kennwerte zu variieren, die einen maßgeblichen Einfluß auf die Zementsteinstruktur ausüben. Über die Notwendigkeit einer strukturorientierten Versuchsplanung wird in der Literatur ausführlich berichtet /9/, /12/, /13/, /86/. Sie muß Bestandteil von umfassenden Überlegungen zum Versuchsprogramm sein.

Die gemessenen Veränderungen infolge einer Tränkung sollen direkt auf die Wirkung der Gelschichten in der Porenstruktur zurückgeführt werden, im erweiterten Sinne auf die Zementsteinstruktur als Struktur des Bindemittels. Daher müssen die Versuche so angelegt sein, daß durch den Zuschlag keine Veränderungen der Meßergebnisse bewirkt werden. Innerhalb einer zu vergleichenden Versuchsserie bleiben deshalb die Zuschlageigenschaften konstant. Das bedeutet, daß Art, Zusammensetzung, Sieblinie des Zuschlages und Zuschlagmenge unverändert bleiben. Für das Bindemittel folgt hieraus direkt, daß dessen Volumen eine Konstante darstellt. Die Forderung nach konstantem Bindemittelvolumen bei

Strukturuntersuchungen wurde bereits ausführlich begründet /9/, /87/, /88/ und wird bei der Versuchsplanung berücksichtigt.

Die wichtigste Einflußgröße der untersuchten Betonproben stellt der Wasser-Zement-Wert dar. Über das Verhältnis Wasser-Zement läßt sich in entscheidendem Maß sowohl das Volumen, als auch die Form der für die Harztränkung maßgebenden Kapillarporen beeinflussen. Da die Tränkung eine Verringerung des oberflächennahen Kapillarporenraums zur Zielsetzung hat, - also weniger eine Maßnahme für den bereits dichten Beton darstellt - kommen in erster Linie höhere Wasser-Zement-Werte zur Untersuchung ($0,45 \leq w/z \leq 0,70$). Einen untergeordneten Stellenwert nimmt die Variation der Zementart ein.

Für die Beurteilung des Tränkverhaltens der Betonproben werden folgende drei Parameter herangezogen:

1. Mischungszusammensetzung der Betonproben, 2. Lagerungsbedingungen vor dem Tränken, 3. Dauer der Tränkung und Zusammensetzung des Tränkmediums.

Als Beurteilungskriterium dient hauptsächlich die gravimetrisch ermittelte aufgenommene Harzmenge.

Die mögliche Bedeutung der Träknachbehandlung wird ebenfalls berücksichtigt. Neben dem Einfluß der Feuchtigkeit (Wasser-, Luft-, und Exsikkatorlagerung) werden auch unterschiedliche Temperaturverhältnisse während des Nachbehandlungszeitraums untersucht.

Die anschließenden Untersuchungen zur Wirkungsweise der durchgeführten Harztränkung bedingen zunächst eine Auswahl aus den unter 3.3 aufgezeigten Meßverfahren.

Prinzipiell sind zur Beurteilung der Wirkungsweise mehrere Verfahren (zumindest in Kombination miteinander) geeignet. Nach Abwägung des Verhältnisses Aussagekraft der Meßergebnisse zum Zeitaufwand kommt der Messung der Permeabilität eine besondere Bedeutung zu. Sie wird deshalb als Untersuchungsmethode für die phänomenologischen Betrachtungen gewählt.

Die Auswirkungen der Harztränkung auf den Karbonatisierungsfortschritt werden ebenso untersucht wie die eventuellen harzbedingten Veränderungen des Festigkeitsverhaltens der behandelten Probekörper.

Da diese drei Untersuchungsmethoden jedoch noch keine ausreichenden Begründungen für die Art der Veränderung des Zementsteingefüges liefern, werden die Meßergebnisse durch Strukturuntersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes abgerundet.

4.2 Umfang des Versuchsprogrammes

Wie aus der Darstellung im vorhergehenden Kapitel ersichtlich, läßt sich das Versuchsprogramm in fünf Abschnitte gliedern. Die Tabelle 5 gibt einen Überblick über die wesentlichsten berücksichtigten Parameter und Untersuchungsmethoden.

Eine Variation aller Parameter untereinander hätte zu einem im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr zu vertretenden Versuchsaufwand geführt. Die einzelnen durchgeführten Variationen werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert. Insgesamt wurden ca. 300 Betonprismen und ca. 250 Betonscheiben getränkt, die dann für die entsprechenden weiteren Versuche zur Verfügung standen.

Eine Differenzierung in zwei unterschiedliche Probekörperformen ist durch die Entscheidung für die Permeabilitätsmessungen bedingt. Aufgrund von Voruntersuchungen hatte sich die Prismenform für Tränkversuche als geeignet erweisen; ebenso ist sie die maßgebende Form für Festigkeitsuntersuchungen. Aus versuchstechnischen Gründen sind die Gasdurchlässigkeitsmessungen an eine Scheibenform mit vorgegebenem Durchmesser gekoppelt. Für die Beurteilung des Karbonatisierungsfortschrittes und Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop ist die Probenform unerheblich. Da jedoch Wechselwirkungen mit Ergebnissen der Permeabilitätsmessungen zu erwarten sind, werden diese zwei Untersuchungen an beiden Probekörperformen durchgeführt.

ABSCHNITT DES VERSUCHSPROGRAMMES

Probekörperherstellung		Nach- behandlung I		Tränkung		Nach- behandlung II		Untersuchungen zur Wirksamkeit der Tränkung	
Proben- form	Mischungs- parameter								
Prismen	Wasser- Zement- Wert	0,50	ständige Wasserlagerung		Tränk- zeit	20 min		Biegezugfestigkeits- untersuchungen	
						40 min			
	Zement- art	PZ 35F HOZ 35L EPZ 35F				60 min			Druckfestigkeits- untersuchungen
			ständige Lagerung im Normklima		mehrmaliges Tränken	ständige Lagerung im Normklima		Karbonatisierungs- untersuchungen	
	Zusatz- mittel	LP Bildner	Wechsel zwischen Wasser- und Normklima			H ₂ O			Rasterelektronenmikro- skopische Untersuchungen
			Wechsel zwischen Wasser- und Normklima			Acrylat mit Aktivator Acrylat ohne Aktivator			
Zylinder bzw. Scheiben	Wasser- Zement- Wert	0,45 0,50 0,60 0,65	ständige Wasserlagerung		mehrmaliges Tränken	ständige Wasserlagerung		Karbonatisierungs- untersuchungen	
			ständige Lagerung im Normklima			Zusammen- setzung des Tränkmediums	ständige Lagerung im Normklima		
			Wechsel zwischen Wasser- und Normklima				Wechsel zwischen Wasser- und Normklima		
			Sägen der Zylinder Reinigen der Scheiben		Acrylat mit Aktivator		Permeabilitäts- untersuchungen		
	Zement- art	PZ 35F HOZ 35L			Erwärmen des Tränkmediums	Ofentrocknung bei 110°C		Rasterelektronenmikro- skopische Untersuchungen	
						Trocknen im Exsikkator			

Tabelle 5: Umfang des Versuchsprogrammes

Die ersten vier Abschnitte des Versuchsprogrammes kennzeichnen zeitlich aufeinanderfolgende Arbeiten. Dies gilt jedoch nicht für die Untersuchungen der Permeabilität und der Karbonatisierung des fünften Abschnittes. Da eine Aussage über die Wirkung einer Harztränkung immer mit einem Vergleich der Situation vor und nach der Tränkung gekoppelt ist, müssen diese beiden Untersuchungen demzufolge sowohl vor und nach der Tränkung durchgeführt werden. Bei der Ermittlung des Einflusses auf die Festigkeit ist ein Vergleich mit Referenzproben möglich.

Ein sehr wichtiger Gesichtspunkt stellt bei einem derart umfangreichen Versuchsprogramm die Zeiteinteilung dar. Die Herstellung der Probekörper muß in Abstimmung mit dem Zeitbedarf für die einzelnen Untersuchungen koordiniert werden, um so möglichst gleichalte Proben miteinander vergleichen zu können und damit den Einfluß des Hydratationsfortschrittes zu minimieren.

4.3 Probekörper

4.3.1 Verwendete Baustoffe und Mischungszusammensetzungen

Für die experimentellen Untersuchungen wurde zu Beginn der Versuche eine ausreichende Menge an Zement eingelagert. Im einzelnen handelte es sich hierbei um folgende normgerechte (DIN 1164) Zemente:

PZ 35F Wülfrather Zement GmbH, Werk Narjes und Bender
 EPZ 35F Wülfrather Zement GmbH, Werk Narjes und Bender
 HOZ 35L Thyssen AG, Werk Oberhausen

Für alle drei Zemente wurde direkt nach der Lieferung und dann in regelmäßigen Zeitabständen die Zementnormfestigkeit entsprechend der DIN 1164 /89/ festgestellt.

	Biegezugfestigkeit N/mm ²	Druckfestigkeit N/mm ²
PZ 35F	8,92	49,2
EPZ 35F	7,89	38,9
HOZ 35L	7,81	40,2

Tabelle 6: Zementnormfestigkeiten der verwendeten Zemente

Die Tabelle 6 zeigt, daß alle Zemente im Bereich der Druckfestigkeitsanforderungen für Z 35L/F nach 28 Tagen liegen - min $\beta_D = 35,0 \text{ N/mm}^2$, max $\beta_D = 55,0 \text{ N/mm}^2$.

Als Zuschläge standen sowohl Normensand nach DIN 1164 mit einem Größtkorn von 2 mm als auch ein getrockneter quarzitischer Rheinkiessand der Deutschen Quarzwerke zur Verfügung. Die durchgeführte Siebanalyse, deren

Sieblinie im Bild 21 dargestellt ist, zeigt, daß die gewählte Kornzusammensetzung annähernd der Regelsieblinie B 8 entspricht.

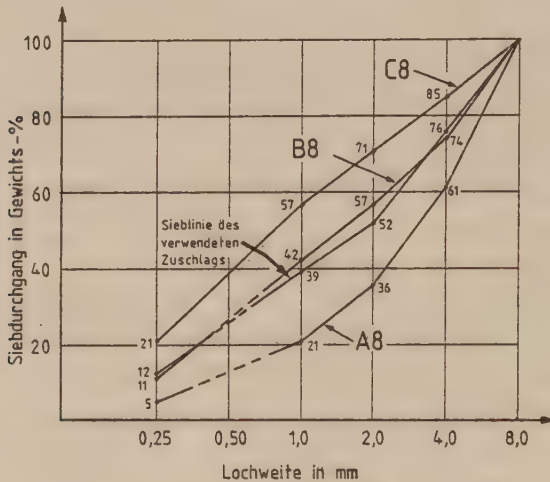


Bild 21: Sieblinie des verwendeten Zuschlagsgemisches

Zur Durchführung des Experimentalprogrammes wurden zwei verschiedene Probekörperformen für die Herstellung gewählt. Die Prismen mit den Abmessungen 4 cm x 4 cm x 16 cm wurden ausschließlich mit Normensand als Zuschlag hergestellt. Für die Zylinder mit dem Durchmesser $d = 15$ cm und der Höhe $h = 30$ cm wurden entsprechend der gewählten Sieblinie nur die Quarzkiese verwendet. Die Tabellen 7 und 8 zeigen alle Mischungs-zusammensetzungen, die untersucht wurden.

Die Zuschlagsmengen in Tabelle 7 werden nachträglich über die Bestimmung des tatsächlichen Luftporengehaltes korrigiert. Die hieraus resultierenden Differenzen

Mischungs- bezeichnung	Wasser- Zement- Wert	Zement- art	Zement- gehalt [kg/m ³]	Zuschlag Normsand [kg/m ³]	Wasser- gehalt [kg/m ³]	Bindemittel- volumen [Vol.-%]	mittl. gemessene Frischbeton- rohdichte [kg/m ³]
P 1.1	0,50	PZ 35F	496	1488	248	0,41	2232
P 1.2	0,50	H0Z 35L	492	1477	226	0,41	2227
P 1.3	0,50	EPZ 35F	495	1485	248	0,41	2230
P 2.1	0,70	PZ 35F	400	1502	280	0,41	2182
P 3.1	0,50	PZ 35F	378	1134	189	0,1 M.-% LP-Bildner	1701

Tabelle 7: Mischungszusammensetzungen für Prismenproben

Mischungs- bezeichnung	Wasser- Zement- Wert	Zement- art	Zement- gehalt [kg/m ³]	Zuschlag Sieblinie B8 [kg/m ³]	Wasser- gehalt [kg/m ³]	Bindemittel- volumen [vol.-%]	mittl. gemessene Frischbeton- rohdichte [kg/m ³]
Z 1.1	0,50	PZ 35F	396	1707	198	0,33	2335
Z 1.2	0,45	PZ 35F	422	1707	190	0,33	2345
Z 1.3	0,65	PZ 35F	339	1707	218	0,33	2289
Z 2.1	0,50	H0Z 35L	420	1657	210	0,35	2310
Z 3.1	0,70	PZ 35F	311	1734	218	0,32	2309
Z 3.2	0,60	PZ 35F	345	1734	207	0,32	2304
Z 3.3	0,50	PZ 35F	387	1734	193	0,32	2234
Z 4.1	0,70	H0Z 35L	308	1734	215	0,32	2279

Tabelle 8: Mischungszusammensetzungen für Zylinderproben

sind jedoch vernachlässigbar klein, so daß die Forderung nach einem konstanten Bindemittelvolumen erfüllt bleibt.

4.3.2 Herstellung der Probekörper

Die Herstellung der Betonprismen erfolgte unverändert für alle Proben in Anlehnung an DIN 1164 Teil 7./89/In regelmäßigen Abständen und jeweils bei einem Wechsel der Mischungszusammensetzung, wurde die Konsistenz bestimmt. Die Einhaltung des Anspruchs auf konstantes Bindemittelvolumen bedingt für höhere Wasser-Zement-Werte eine weichere Konsistenz. Wenn auch die Verarbeitbarkeit keinen direkten Einfluß auf die Festbetoneigenschaften ausübt, so mußte durch besondere Aufmerksamkeit beim Mischen etwaigen Entmischungerscheinungen vorgebeugt werden. Für alle Betonproben wurde die Frischbetonrohddichte ermittelt und daraus zusammen mit der Sollrohddichte der tatsächliche Luftporengehalt berechnet. Unabhängig von der weiteren Nachbehandlung verblieben alle Proben einen Tag unter feuchten Tüchern.

Die gewählte Meßeinrichtung für die Permeabilitätsuntersuchungen bedingte kreisrunde Betonscheiben mit einem Durchmesser von 15 cm. Als passende Schalform standen Stahlzylinder zur Verfügung, die Verwendung bei der Ermittlung der Druckfestigkeit nach DIN 1048 finden. Durch die Höhe von 30 cm konnten somit später 4 Scheiben aus einem Zylinder gesägt werden. Der zur Verfügung stehende Zwangsmischer erlaubte eine gleichzeitige Herstellung von maximal 10 Zylindern. Um eine möglichst gleichmäßige Verdichtung über die Höhe zu erhalten, wurden alle Zylinder mit einem Innenrüttler während des Einfüllens in die Form verdichtet. Wie die Prismen, werden auch die Zylinder nach der Bestimmung der Frischbetondichte einen Tag unter feuchten Tüchern gelagert, um dann entsprechend der Versuchsplanung unter den gewählten Bedingungen gelagert zu werden.

4.3.3 Nachbehandlung

Für die Betonprismen beinhaltete die Nachbehandlung lediglich einen zeitlich geplanten Aufenthalt in einer definierten Umgebung. Der größte Teil der Proben wurde zunächst eine Woche in einem Wasserbecken mit ca. 21° C und dann bis zur weiteren Verwendung in einem Klimaraum bei 20° C und 65 % rel. Feuchte gelagert. Ein Teil der restlichen Proben wurde ständig im Wasserbecken gelagert, wogegen der andere Teil sofort nach dem Ausschalen in den Klimaraum unter obengenannten Bedingungen gelegt wurde.

Die Betonzylinder wurden ebenfalls hinsichtlich der Nachbehandlung in drei Gruppen aufgeteilt; mit den gleichen Lagerungsmodifikationen wie die Betonprismen. Entsprechend ihrer Weiterverwendung für die Permeabilitätsmessungen mußten die Zylinder in Scheiben von 5 cm Dicke gesägt werden. Unter Berücksichtigung, daß während der ersten Tage die Festigkeitsentwicklung verstärkt abläuft und auch die Kapillarporenstruktur in dieser Zeit einem Wachstumsprozeß unterliegt, wurde der Zeitpunkt des Sägens auf 4 Wochen nach der Herstellung festgelegt. Das Bild 22 zeigt die Schneideanweisung für die Zylinder. Die oberen und unteren Randbereiche blieben für weitere Untersuchungen ausgespart. Eine systematische Kennzeichnung der einzelnen Scheiben erlaubte ein nachträgliches Zuordnen der Scheiben zu ihrer ursprünglichen Höhenlage im Zylinder.

Das Sägen erfolgte mit einem wassergekühlten Diamantsägeblatt. Die durch das Naßsägen bedingten Zementleimanlagerungen auf der Probenober- und Probenunterseite erforderten eine gründliche Reinigung der Scheiben.

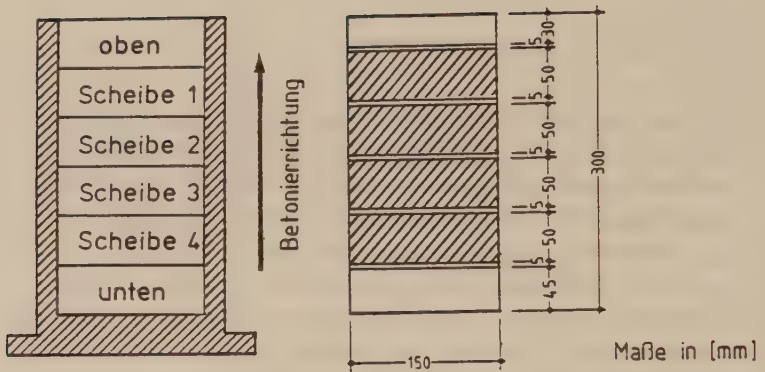


Bild 22: Sägeskizze für die Betonzylinder

Mit Hilfe eines Heißwasserhochdruckreinigers wurden die noch feuchten Betonscheiben abgespritzt. Die maschinenbedingte Temperatur des Reinigungswassers von 50 - 70°C mußte in Kauf genommen werden. Nach der Reinigung wurden die Proben wieder ihrer entsprechenden Lagerungsart ausgesetzt.

Vom Zeitpunkt des Ausschalens ab wurden alle Probekörper in regelmäßigen Abständen gewogen.

4.4 Untersuchungen zum Reaktionsverhalten des Harzsystems

4.4.1 Basismischung

Vor den Tränkversuchen mußten zunächst die genauen Polymerisationsvorgänge und die sie beeinflussenden Parameter erfaßt und quantifiziert werden. Die Voruntersuchungen basierten lediglich auf Tastversuchen im Chemielabor des Harzherstellers, die ausschließlich qualitative Aussagen zuließen. Ebenso lagen keine differenzierten Angaben über die Auswirkungen von Veränderungen im Mischungsverhältnis der Harzkomponenten vor.

Ausgangsbasis für die Untersuchungen der Polymerisationsvorgänge war eine Mischung der einzelnen Komponenten im Verhältnis HEMA: APS: RC: H₂O 100 : 2 : 2 : 40. Der Wasseranteil in den Harzsystemen beruhte darauf, daß APS und RC in Pulverform vorlagen und als 10 %-Lösung dem HEMA zugegeben wurden. Die Mischung der einzelnen Komponenten erfolgte stets in gleicher Reihenfolge: sowohl APS als auch RC wurden getrennt in Glasbechern abgewogen und in Wasser gelöst. Anschließend wurde zunächst die APS-Lösung mit dem abgewogenen HEMA vermischt. Mit der Zugabe der RC-Lösung wurde die Polymerisation gestartet. Für die Versuche des Reaktionsverhaltens lag ein HEMA mit einem geringen Inhibitoranteil vor, so daß bei obigem Mischungsverhältnis eine geringe Topfzeit zu beobachten war.

4.4.2 Einfluß der Ausgangstemperatur des Harzsystems

Wie bereits erläutert, stellt die Temperaturentwicklung während der Polymerisation ein Maß für den Reaktionsverlauf dar. Dazu wurde mit Hilfe eines Eisen-Konstantan-Thermofühlers der Temperaturanstieg während der Polymerisation gemessen. Die Komponenten wurden nacheinander in einen Kunststoffbecher gegeben und gut gemischt. Anschließend wurde die Temperatur alle 15 Sekunden über den Thermofühler abgelesen. Da auch die Auswirkungen der Ausgangstemperatur der Harzkomponenten auf die Polymerisationsentwicklung miteerfaßt werden sollten, wurde das Harzsystem zusätzlich erwärmt und abgekühlt. Im Bild 23 sind die Temperaturverläufe für ausgewählte Ausgangstemperaturen dargestellt. Die Kurve A zeigt den Verlauf bei der Ausgangstemperatur von $26,5^{\circ}\text{C}$. Eine erhöhte Ausgangstemperatur wie in Kurve B beschleunigt die Polymerisation, wogegen die Polymerisation von einem auf $-12,2^{\circ}\text{C}$ abgekühlten Harzsystem - Kurve C - zeitlich verzögert wird. Gemeinsam ist allen drei Kurven der schon in Bild 18 erläuterte explosionsartige Anstieg der Temperatur.

Der Zeitraum des Temperaturanstiegs bis ca. 30°C kann nach /79/ als Gelierzeit oder Topfzeit bezeichnet werden. Ab ca. 30°C wird das Acrylat (Harzsystem auf der Basis von HEMA) bereits gelartig, ab ca. $40 - 50^{\circ}\text{C}$ wird die bis dahin klare Flüssigkeit milchig weiß und bildet nach dem Abklingen der Reaktion eine weiße, gummielastische Masse

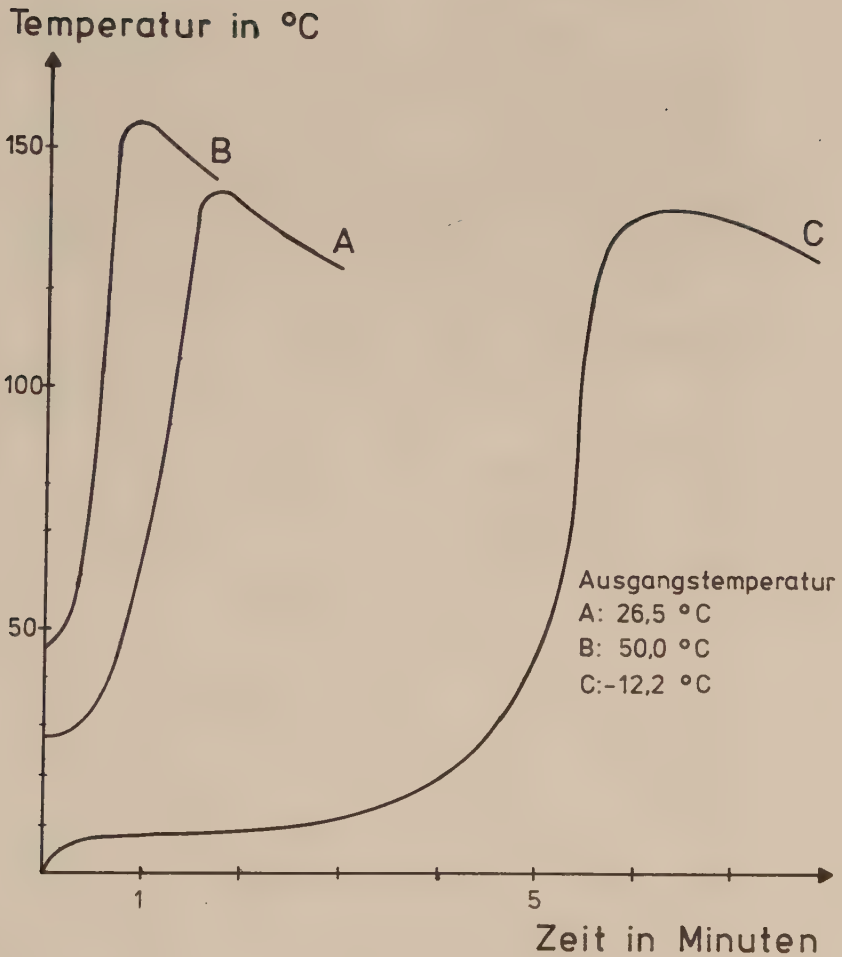


Bild 23: Temperaturentwicklung bei der Polymerisation von Acrylat mit verschiedenen Ausgangstemperaturen

4.4.3 Einfluß des Verhältnisses Härter (APS) zu Beschleuniger (RC)

Das werksseitig vorgegebene Verhältnis von Härter zu Beschleuniger sollte zur Einhaltung des stöchiometrischen Gleichgewichts 1 : 1 betragen. Da diese Angabe jedoch unbegründet erfolgte, wurden die Auswirkungen einer Veränderung dieses Verhältnisses auf den Polymerisationsverlauf - dargestellt über die Temperaturentwicklung - untersucht. Im Bild 24 kennzeichnet die

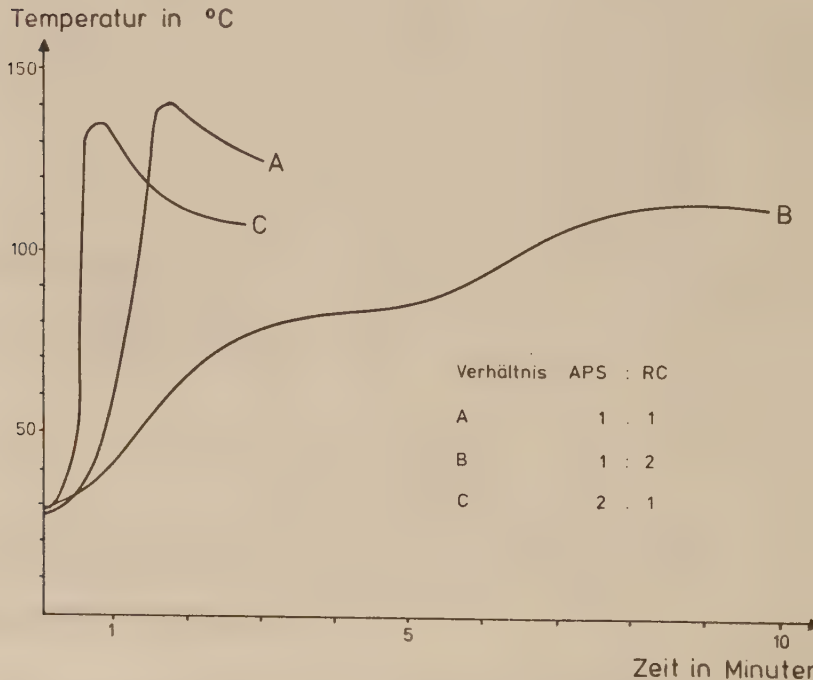


Bild 24: Temperaturverlauf während der Polymerisation für unterschiedliche Härter-Beschleuniger-Verhältnisse

Kurve A das Verhältnis APS zu RC 1 : 1, die Kurve B zeigt den Temperaturverlauf bei doppelter Menge RC zu APS und der Kurve C liegt ein Harzsystem mit doppeltem Mengenanteil von APS zu RC zugrunde. Der Anteil des HEMA wurde für alle Mischungen konstant gehalten. Die schnellere Temperaturentwicklung bei erhöhtem Härteranteil läßt sich auf eine zusätzliche Polymerisation des im HEMA enthaltenen vernetzenden Zusatzes zurückführen. Laut Herstellerangabe genügen dazu Peroxide. Die Verlangsamung der Polymerisation bei erhöhtem Beschleunigeranteil läßt sich damit erklären, daß nur ein Anteil der Beschleunigermenge zusammen mit dem Härter Radikale bildet und der überschüssige Teil die Radikalbildung behindert.

4.4.4 Einfluß des Wassergehaltes des Harzsystems

Ausgehend von der in 4.4.1 angegebenen Grundmischung wurde der Wassergehalt des Harzsystems verringert bzw. erhöht. Für jede dieser Mischungen wurde der Polymerisationsverlauf anhand der Temperaturentwicklung aufgezeichnet. Im Bild 25 sind die einzelnen Kurven mit Angabe des entsprechenden Mischungsverhältnisses dargestellt. Ganz eindeutig ist mit zunehmendem Wassergehalt sowohl eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit wie auch eine Verringerung der erreichten maximalen Temperatur zu erkennen. Alle Komponenten des Harzsystems waren unbegrenzt in Wasser lösbar. Außerdem zeigten die oben beschriebenen Versuche, daß trotz einer "Verdünnung" des Harzsystems eine Polymerisation stattfand. Es stellte sich folglich die Frage, wieviel Wasser zwischen den Makromolekülen eingelagert werden konnte. Ausgehend von der Mischung E im Bild 25, bei der das Verhältnis HEMA : Wasser 1 : 1 beträgt, wurde in Abstufungen der Wassergehalt bis zum 20-fachen der HEMA-Menge erhöht. Die einzelnen Mischungen wurden in Bechern zur Polymerisation gebracht. Die Reaktionsprodukte wurden nach der Entnahme aus dem Becher auf eine Unterlage gestellt. Mit steigendem Wassergehalt zeigte sich eine Abnahme der Formbeständigkeit, d. h., das Polymer mit einem HEMA-Wasser-Wert von 1 wies eine elastische, weiße, bechergeprägte Form auf, wogegen bei einem HEMA-Wasser-Wert von 0,05 keine zusammenhängende Masse mehr gebildet wird, sondern eine zähe, durchsichtige Flüssigkeit. Wichtig ist die Erkenntnis, daß das Acrylat in der Lage ist, mehr als das 10-fache des eigenen Volumens an Wasser bei der Polymerisation zwischen den Makromolekülen zu binden. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um eine chemische Bindung. Das zeigt

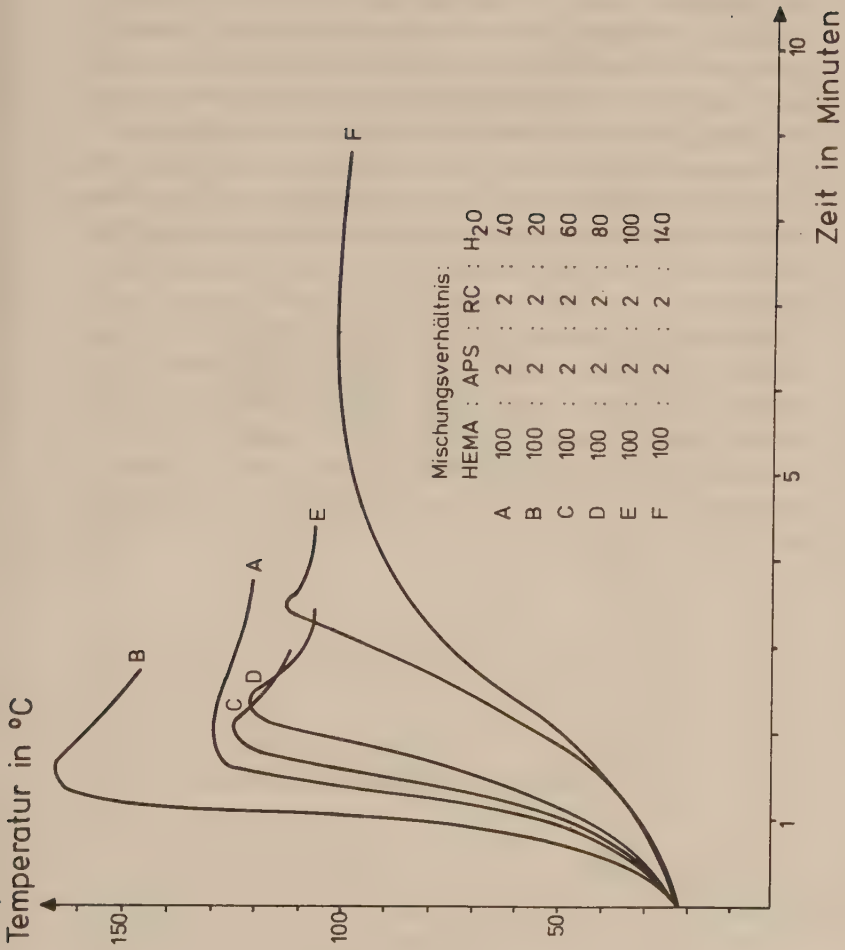


Bild 25: Temperaturverlauf während der Polymerisation für verschiedene Wassergehalte

ten Untersuchungen, bei denen die Polymerisationsprodukte der Meßreihe "unterschiedliche Wassergehalte"-Kurven A bis F im Bild 25- über einen Zeitraum von sechs Wochen bei einem konstanten Raumklima von ca. 22° C gelagert und in regelmäßigen Abständen gewogen wurden. Es konnten Gewichtsverluste bis zu 85 % (bei einem HEMA-Wasser-Wert von 0,2) beobachtet werden, die auf eine Verdunstung des Wassers zurückzuführen waren. Bei einer anschließenden Wasserlagerung dieser ausgetrockneten Acrylatproben zeigte sich, daß die Menge des verdunsteten Wassers fast vollständig wieder aufgenommen werden konnte. In einer noch andauernden Versuchsreihe werden seit zwei Jahren Wasser-Luft-Wechselagerungen durchgeführt. Hierbei werden die in einem Zyklus von 4 Wochen Wasserlagerung und 4 Wochen Luftlagerung aufgetretenen Massenveränderungen an Acrylatproben bestimmt. Die nunmehr zwei Jahre alten Probekörper zeigen bislang nahezu konstante Gewichts differenzen zwischen den einzelnen Wechseln. Diese Tatsache ist von großer Bedeutung im Hinblick auf die unterschiedlichen Feuchtezustände im Beton.

4.4.5 Einfluß des Zementes als Bestandteil des Harzsystems

Aus Versuchen, die zwar nicht die gleiche Zielrichtung wie diese Arbeit hatten, jedoch das gleiche Harzsystem verwendeten, war eine polymerisationsbeschleunigende Wirkung des Zementes bekannt. Es stellte sich die Frage, ob der Zement eventuell in der Lage sein könnte, zusammen mit APS eine Polymerisation von HEMA auszulösen. Zur Klärung dieser Frage wurden Mischungen hergestellt, bei denen der Beschleuniger RC durch Zement ersetzt wurde. Die Bilder 26, 27 und 28 zeigen die ermittelten Temperatur in °C

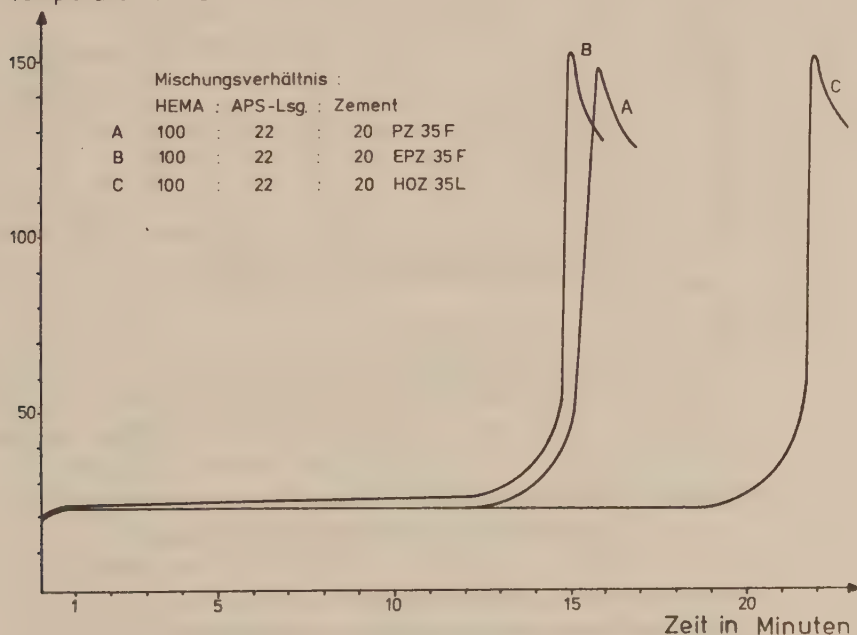


Bild 26: Temperaturverlauf während der Polymerisation für unterschiedlichen Zementstein

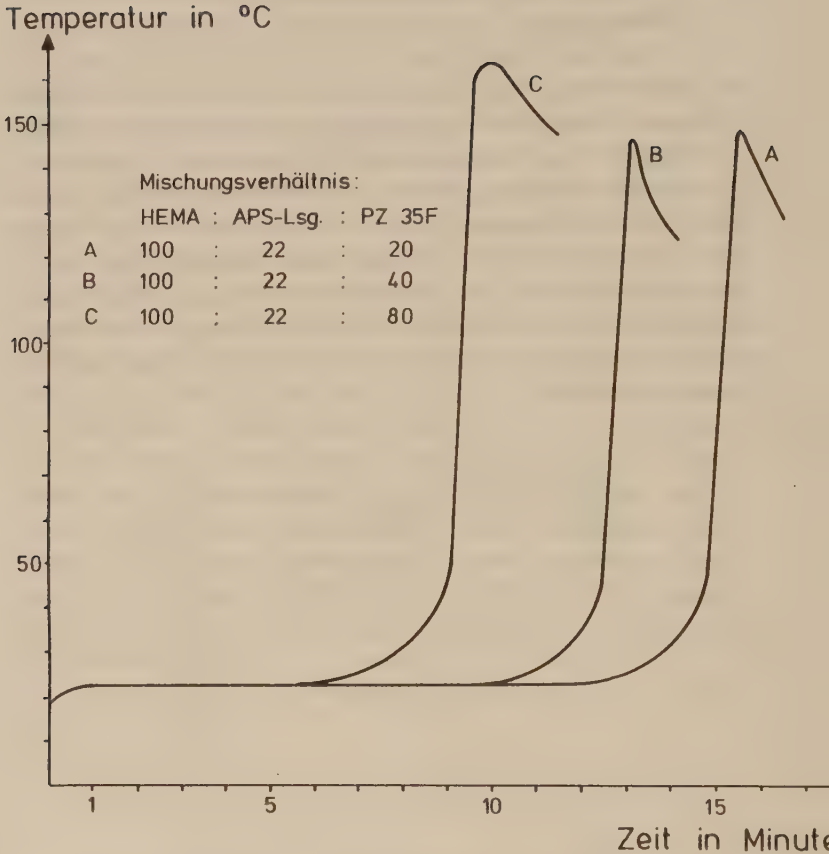


Bild 27: Temperaturverlauf während der Polymerisation bei unterschiedlichen Zementgehalten

Reaktionsharzkurven für unterschiedliche Zementarten, Zementgehalte und APS-Gehalte. In jedem Fall ist eine längere Gelierzeit und ein steilerer Anstieg der Tempera-

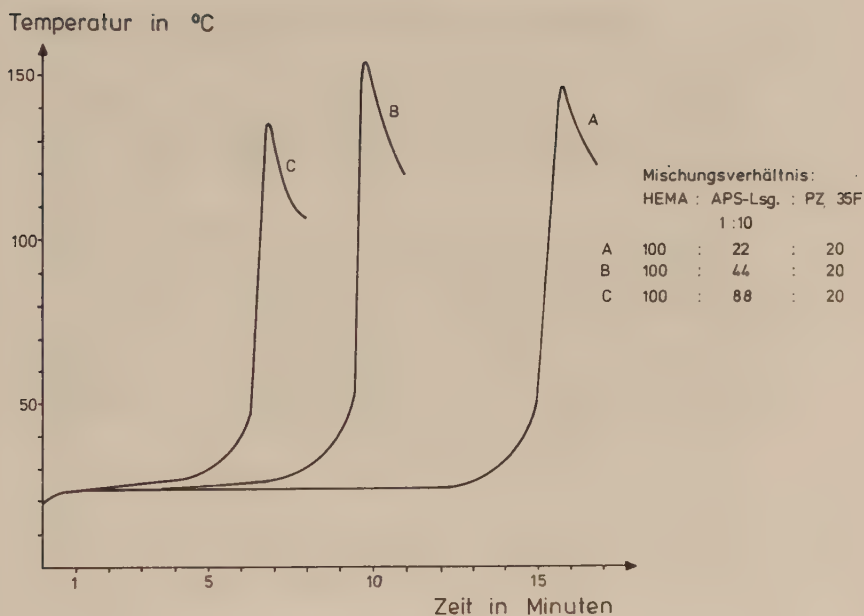


Bild 28: Temperaturverlauf während der Polymerisation für unterschiedliche APS-Gehalte

tur-Zeit-Kurve als bei der Verwendung von RC zu erkennen. Die Reaktion im Becher verlief sehr heftig, wobei das Acrylat kochte und eine schaumige Masse bildete. Zur Begründung der Zementwirkung wurde eine chemische Analyse des Zementes herangezogen. Neben den Hauptbestandteilen wie z.B. CaO , SiO_2 und Al_2O_3 , die nicht weiter oxidiert werden können, lagen noch FeO und MnO vor, die noch weiter abgebaut werden können. Versuche, bei denen die beiden zuletzt genannten Zementbestandteile Eisen-II-Oxid und Mangan-II-Oxid mit HEMA und APS das Harzsystem bildeten, bestätigten die Vermutung, daß APS FeO und MnO weiteroxidiert und die dabei entstehenden Radikale die

Polymerisation starten. Die Redoxaktivierung durch Peroxide und Schwermetallionen, insbesondere Eisen-II-Verbindungen, wird in /91/ ausführlich behandelt. Ebenso ist eine beschleunigende Wirkung von Eisen-II-Ionen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit bekannt. /92/

Für die im folgenden Kapitel 4.5 beschriebenen Tränkversuche an Betonproben waren diese Erkenntnisse von großer Bedeutung, da sie die Möglichkeit eröffneten, nun ein topfzeitunabhängiges Tränkmedium - bestehend aus HEMA und APS-Lösung - benutzen zu können. Die Radikalbildung würde erst mit dem Eindringen der Tränkflüssigkeit in den Kapillarporenraum beginnen.

4.4.6 Untersuchungen mit einem anderen Härter (Plexilith)

Wie schon im Kapitel 3.4.2 berichtet, konnte im Laufe der Untersuchungen eine Weiterentwicklung eines Härters genutzt werden. Eignungsprüfungen ergaben, daß dieser neue Härter mit dem Warennamen Plexilith 393 bzw. Aktivator VP 7860/42/2 (Plexilith) eine exaktere Dosierung zuließ. Wenn auch die Wirkungsweise und der Härtereinfluß innerhalb des Harzsystems dieses neuen Aktivator mit RC vergleichbar war, so mußten dennoch durch Versuche die Abhängigkeiten der Topfzeiten von der Temperatur und dem Härteranteil am Harzsystem bestimmt werden. Die Tabelle 9 zeigt die ermittelten Topfzeiten - gemessen als Zeit zwischen der Härterzugabe zum HEMA-APS-Gemisch und dem Beginn der Gelbildung. Das Verhältnis HEMA zu 10 %-iger APS-Lösung blieb für alle Reaktionen mit HEMA : APS : H_2O 100 : 2 : 20 konstant.

Unabhängig davon, ob die Polymerisation durch die Zugabe von RC oder Plexilith ausgelöst wurde, handelte es sich in jedem Fall bei dem hier eingesetzten Harzsystem um ein sehr empfindliches System. Schon kleine Veränderungen der Temperatur (jahreszeitliche Schwankungen) oder geringe Veränderungen im Mengenverhältnis der einzelnen Harzkomponenten bewirkten einen Einfluß auf den Polymerisationsverlauf, der sich hauptsächlich in einer Zu- oder Abnahme der Topfzeit bemerkbar machte.

Infolge der eingeschränkten Lagerfähigkeit von HEMA wurde in regelmäßigen Abständen der Polymergehalt von HEMA bestimmt. Hierzu wurden HEMA und Hexan im Verhältnis 1 : 10 miteinander vermischt. Solange diese

T E M P E R A T U R I N ° C											Initiator bezogen auf Harz (Gew.-%)	
	-5	0	+5	+10	+15	+20	+23	+30	+35	APS	Aktivator VP 7860/42/2	
Beginn der Gelbildung in Minuten	-	-	-	-	-	-	-	-	45*	2,0	0,05	
	-	-	-	-	-	-	-	-	45	2,0	0,10	
	-	-	-	-	-	-	-	99	34	2,0	0,20	
	-	-	-	-	+	+	90*	30	13	2,0	0,30	
	-	-	-	+	40	34	25	21	6,5	2,0	0,50	
	-	+	74*	17	11	9,5	9,0	8,5	3,0	2,0	1,00	
	88	38	18	12	8,0	7,0	6,0	5,0	2,5	2,0	1,25	
	45	23	14	8,5	6,0	5,0	4,0	3,5	2,0	2,0	1,50	
	40	18	8,0	6,5	5,5	4,5	4,0	2,5	2,0	2,0	1,75	
	30,5	13	7,0	5,5	5,0	4,0	3,5	2,5	2,0	2,0	2,00	

* Probe zwar durchpolymerisiert, jedoch mit Schaumbildung (Inhibierung)

+ Probe zum Teil polymerisiert (> 2h)

- keine Gelbildung

Tabelle 9: Topfzeiten des Harzsystems HEMA : APS : VP 7860/42/2

Mischung keinerlei Trübungen aufwies, konnte das HEMA weiterhin verwendet werden.

4.5 Tränkung der Betonproben

4.5.1 Prinzipielle Vorgehensweise

Zur Durchführung der Tränkung standen zwei verschiedene Glasschalen zur Verfügung: für die Betonprismen Schalen mit einer Grundfläche 10 cm x 18 cm und für die Betonscheiben Glasschalen mit einem Durchmesser von 18 cm.

Die ausgewählten Betonproben wurden gewogen und dann auf ca. 5 mm dünne Glasstäbchen in die Glasschalen gelegt. Die Herstellung des Tränkmediums erfolgte immer in der gleichen Reihenfolge:

- HEMA-Menge abmessen
- APS in Wasser lösen
- APS-Lösung mit HEMA vermischen
- Plexilith zur HEMA-APS-Lösung geben

Der mit der Härterzugabe ausgelöste Beginn der Reaktionszeit (Summe von Topf- und Polymerisationszeit) wurde jedesmal zeitlich festgehalten. Anschließend wurde die Tränkflüssigkeit vorsichtig über ein Glasstäbchen in die Schalen gegossen. Die Harzmenge war so gewählt, daß die Betonproben ca. 5 mm tief in das Harz eintauchten.

Prinzipiell wurden zu allen Harztränkungen parallel Tränkungen mit destilliertem Wasser durchgeführt. Zum Ende der vorgegebenen Tränkzeit wurden die Proben aus der Tränkflüssigkeit genommen, mit einem Tuch vorsichtig abgetupft, gewogen und mit der getränkten Seite nach oben auf Holzdreikantleisten im Klimaraum gelagert.

4.5.2 Einflüsse auf die Aufnahmemenge des Tränkmediums

Für die Beurteilung des Tränkverhaltens von Betonproben wurde als Maß die aufgenommene Harz- bzw. Wassermenge gewählt. Eine umfangreiche Parameterstudie wurde in erster Linie an Betonprismen, jedoch auch an Betonscheiben vorgenommen. Die hierbei berücksichtigten Stoffparameter sind aus den Mischungszusammensetzungen in Tabelle 7 und 8 ersichtlich und die unterschiedlichen Lagerungsbedingungen wurden im Kapitel 4.3.3 erläutert. Als weitere Parameter wurden sowohl unterschiedliche Tränkmechanismen als auch unterschiedliche Zusammensetzungen des Tränkmediums untersucht. Die Tabelle 10 gibt einen Überblick, welche quantitativen Veränderungen der Aufnahmemenge des Tränkmediums durch die Variation der untersuchten Parameter bewirkt wurden. Da die Zahl der Versuchsparameter sehr groß ist, haben die Aussagen zu einigen Einflußgrößen bislang nur einen orientierenden Charakter. Im folgenden werden die einzelnen Versuchsserien ausführlich beschrieben.

Zur Bewertung des Einflusses des **Wasser-Zement-Wertes** liegen Untersuchungsergebnisse sowohl von Betonprismen als auch von Betonscheiben vor. Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Probekörperformen wurden die aufgenommenen Mengen auf die eingetauchte Oberfläche der jeweiligen Proben bezogen. Bei einer Eintauchtiefe von 5 mm ergaben sich folgende Eintauchflächen:

$$O_{Pr} = 4 \cdot 16 + 2 (4 + 16) \cdot 0,5 = 84 \text{ cm}^2$$

$$O_{Sch} = \pi 15^2 / 4 + 2 \pi 15 / 2 \cdot 0,5 = 200 \text{ cm}^2$$

Parameter	Einfluß auf die Aufnahmemenge des Tränkmediums
<u>Stoffparameter</u>	
Wasser-Zement-Wert	mit steigendem w/z-Wert erhöht sich die aufnehmbare Harzmenge
Zementart	bei PZ höhere Harzaufnahme als bei H0Z
Zusatzmittel	Zugabe von LP-Bildner ohne Einfluß auf die Harzaufnahme
Zusatzstoff	geringere Harzaufnahme, da EFA-Füller durch vorzeitige Polymerisation die Topfzeit verringert
<u>Lagerungsbedingungen</u>	
Wasser-Luftlagerung	mit steigender Dauer der Wasserlagerung verringert sich bei größeren w/z-Werten die aufnehmbare Harzmenge, bei kleineren w/z-Werten steigt die aufnehmbare Harzmenge an
ständige Wasserlagerung	keine meßbare Harzaufnahme
Trocknung	Ofentrocknung bzw. Exsikkatorlagerung bewirkt höhere Harzaufnahme
<u>Tränkmechanismen</u>	
Tränkzeit	Erhöhung der Tränkzeit auf 40 Minuten bleibt ohne Auswirkungen, bei 60 Minuten höhere Harzaufnahme
vollständiges Eintauchen	aufgenommene Harzmenge steigt linear mit der Größe der eingetauchten Oberfläche
mehrmaliges Tränken	2. und 3. Tränkung erreichen etwa 50 % der Menge wie bei der 1. Tränkung
<u>Tränkmedium</u>	
mit/ohne Aktivator	Aktivatorzugabe ohne Wirkung auf eine Veränderung der Aufnahmemenge
Wasser	Vergleichende Tränkungen mit Wasser weisen die 2,5 fache Menge des Harzes auf
erwärmtes Harz	durch die Wärme beschleunigter Polymerisationsbeginn und geringere Harzaufnahme

Tabelle 10: Einflüsse auf die Aufnahmemenge des Tränkmediums

In der Tabelle 11 sind Ergebnisse von Messungen der Harzaufnahme an Scheiben und Prismen dargestellt. Zur besseren Übersicht sind nur die Mittelwerte der einzelnen Tränkserien gegenübergestellt. Jede Serie umfaßte 6 Einzelmessungen an Proben, die alle mit einem Portlandzement hergestellt wurden. Die Nachbehandlungszeit war für alle Proben gleich und setzte sich aus einer 7-tägigen Wasserlagerung und einer anschließenden Lagerung im Raumklima zusammen.

Probenform	Wasser-Zement-Wert	mittlere aufgenommene Harzmenge [g]	Harzmenge bezogen auf eingetauchte Probenoberfläche [g/cm ²]
Scheibe	0,45	3,8	0,019
Scheibe	0,50	6,4	0,032
Scheibe	0,60	8,2	0,041
Scheibe	0,65	9,5	0,048
Scheibe	0,70	11,2	0,056
Prisma	0,50	2,9	0,035
Prisma	0,70	5,0	0,060

Tabelle 11: Aufgenommene Harzmengen in Abhängigkeit vom w/z-Wert

Eindeutig ist zu erkennen, daß mit steigendem Wasser-Zement-Wert auch die Menge des aufgenommenen Harzes steigt. Dieses Verhalten ist in der vom Wasser-Zement-Wert abhängigen Porenverteilung im Zementstein begründet. Zahlreiche Untersuchungen z. B. /93/ doku-

mentieren den Einfluß des w/z-Wertes auf die Porenverteilung. Der steigende w/z-Wert bewirkt zum einen ein größeres Kapillarporenvolumen und zum anderen eine Veränderung der Porengrößenverteilung.

Zur Erfassung des Einflusses der **Zementart** auf die aufnehmbare Harzmenge wurden Proben, die lediglich mit unterschiedlichen Zementen hergestellt worden waren, unter identischen Bedingungen getränkt.

Die Tabelle 12 zeigt die aufgenommenen Harzmengen nach einer Tränkzeit von 20 Minuten und bei einem Wasser-Zement-Wert von 0,70.

Zementart	Lagerung	mittlere aufgenommene Harzmenge [g]	Harzmenge bezogen auf eingetauchte Probenoberfläche [g/cm ²]
PZ 35F	7 Tage	11,2	0,056
EPZ 35F	Wasser,	11,5	0,058
HOZ 35L	Luft	9,8	0,049
PZ 35F	28 Tage	9,3	0,047
EPZ 35F	Wasser,	9,9	0,050
HOZ 35L	Luft	10,2	0,051

Tabelle 12: Aufgenommene Harzmenge für Betonproben mit unterschiedlichen Zementarten

Die Verwendung eines Eisenportlandzementes statt eines Portlandzementes war für die Menge des aufgenommenen Tränkmediums ohne aussagekräftige Wirkung. Im Gegensatz dazu ließen sich bei den Betonproben mit Hochofenzement geringere Mengen an aufgesogenem Harz messen. Die Erklärung liefert ein Vergleich der Porengrößenverteilung bei unterschiedlichen Zementarten; ausführlich dargestellt in /94/. Danach ist der Gesamtporenraum für Portlandzemente und Hochofenzemente nicht wesentlich verschieden. Jedoch ist beim Hochofenzement der Anteil des Gelporenraumes am Gesamtporenraum um ca. 20 % höher als beim Portlandzement, /95/, /96/ d.h., der für die Tränkung wirksame Kapillarporenraum ist beim H0Z geringer als beim PZ.

Eine Zugabe von **Luftporenbildern** war für die Aufnahme des Harzes ohne Bedeutung, da die Zugabe von Luftporenbildner keine Veränderung der Kapillarporen bewirkt.

Die Tränkung von Betonproben, bei denen ein Teil des Bindemittels durch **EFA-Füller** ersetzt worden war, führte zu sehr geringen Harzaufnahmemengen. Dies lag jedoch daran, daß vorzeitig die Polymerisation ausgelöst wurde und infolge der damit kürzeren Topfzeit auch eine kürzere Zeit für die Harzaufnahme zur Verfügung stand. Die Ursache dieser frühzeitigen Polymerisation wird vermutlich in der Zusammensetzung des EFA-Füllers begründet sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden etwaige Aktivatoreigenschaften des EFA-Füllers jedoch nicht näher untersucht.

Der Nachbehandlungszeitraum I ist die Zeit zwischen dem Ausschalen der Probekörper und dem Einlegen der Probekörper in die Tränkschalen. Die unterschiedlichen Lagerungsbedingungen wurden bereits im Kapitel 4.3.3 vorgestellt. In der folgenden Tabelle 13 werden die Mittelwerte aus den einzelnen Tränkserien mit **unterschiedlichen Lagerungsbedingungen** dargestellt. Zum Zeitpunkt der Trängung lag das Probenalter für alle Prüfkörper bei 8 Wochen.

Zement-art	Wasser-Zement-Wert	mittl. aufgenommene Harzmenge in g Mittelwerte			
		ständige Luft-lagerung	7 Tage Wasser, Luft	28 Tage Wasser, Luft	ständige Wasser-lagerung
PZ 35F	w/z = 0,50	5,6	6,4	9,1	*
	w/z = 0,70	13,6	11,2	9,3	*
HOZ 35L	w/z = 0,70	n.b.	9,8	10,2	*

* keine meßbaren Gewichtsunterschiede

n.b. nicht bestimmt

Tabelle 13: Aufgenommene Harzmengen nach unterschiedlichen Lagerungsarten

Für die Probekörper, die mit einem Hochofenzement hergestellt wurden, ließ sich kein Einfluß der unterschiedlichen Lagerungsbedingungen auf die Harzaufnahme feststellen. Dagegen waren die Auswirkungen der Nachbehandlung bei den Portlandzementproben deutlich zu verzeichnen. Während die Harzaufnahme bei Proben mit einem w/z-Wert von 0,50 mit steigender Wasserla-

gerungsdauer nach der Herstellung größer wurde, waren bei den Proben mit einem w/z-Wert von 0,70 mit länger andauernder Wasserlagerung geringere aufgenommene Harzmengen zu beobachten. Demnach ist es für die Harzaufnahme von Bedeutung, ob die Porosität des Zementsteins durch ein hohes Kapillarporenvolumen infolge hohen w/z-Wertes oder durch einen geringen Hydratationsgrad infolge fehlender Nachbehandlung bewirkt wird.

Die vorliegenden Meßwerte reichen nicht aus, dieses für die zwei verschiedenen Wasserzementwerte unterschiedliche Verhalten zu klären. Ein Erklärungsansatz könnte in der Betrachtung der Porenwände bei unterschiedlichen Hydratationsgraden liegen. Bei einem geringen w/z-Wert und einem geringen Hydratationsgrad stören möglicherweise die unhydratisierten Zementpartikel den kapillaren Transport. Bei höherem w/z-Wert wirkt sich diese Behinderung nicht aus, da für den Transport genügend Kapillarporen zur Verfügung stehen.

Für eine Aussage über eine mögliche Harzaufnahme von **wassergesättigten Proben** ließ sich ein Gewichtsvergleich nicht heranziehen. Ob und in welchem Maße ein Austausch oder eine Mischung von Kapillarporenwasser mit der Tränkflüssigkeit stattgefunden hatte, konnte erst mit späteren Untersuchungen beurteilt werden.

Der Einfluß einer **Trocknung** der Prüfkörper auf die Tränkung wurde an Portlandzementproben ermittelt. Hierzu lagerten die entsprechenden Proben 24 Stunden in einem Ofen bei 110° C und anschließend 24 Stunden bis zur Tränkung in einem Exsikkator.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Tabelle 14 dargestellt.

Wasser- Zement- Wert	Lagerung	mittlere aufgenommene Harzmenge nicht getr. [g]	mittlere aufgenommene Harzmenge getrocknet [g]
0,50	7 d Wasser, Luft	6,4	9,9
0,70	28 d Wasser, Luft	9,3	13,0

Tabelle 14: Aufgenommene Harzmenge bei getrockneten und nicht getrockneten Betonproben

Ein Vergleich der Meßwerte zeigte deutlich, daß sich durch eine Trocknung die Harzaufnahmemenge um ca. 50 % steigern ließ. Inwieweit diese Erhöhung durch eine größere Steighöhe bedingt war, konnte zu diesem Zeitpunkt noch nicht geklärt werden. Dazu waren weitere Untersuchungen nötig.

Während bei den bislang erläuterten Versuchsserien die Tränkzeit mit 20 Minuten konstant gehalten worden war, sollte im weiteren geprüft werden, ob eine Erhöhung der **Tränkdauer** zu einer Veränderung in der Harzaufnahme führen würde. Für die Untersuchungen, bei denen das Harzsystem aus HEMA und APS bestand, die aktivierende Wirkung also erst nach dem Aufsteigen durch den Zement ausgelöst wurde, bedeutete eine längere Verweildauer der Proben in der Tränkflüssigkeit kein Problem, da die Polymerisation erst einige Stunden nach dem Mischen begann. Bei den Versuchen mit dem dreikomponentigen Harz-

system mußte die Beschleunigermenge um das Maß reduziert werden, das der gewählten Erhöhung der Topfzeit entsprach. Die veränderten Topfzeiten betrugen 40 und 60 Minuten. Während die Tränkdauer von 40 Minuten zu keiner signifikanten Änderung der Harzaufnahme führte, ließ sich nach den 60-minütigen Tränkungen eine Steigerung von ca. 20 % verzeichnen. Dieses Ergebnis wurde im Laufe der weiteren Untersuchungen nur insofern berücksichtigt, als daß die Topfzeit zwischen 20 und 30 Minuten variabel gehalten wurde.

Die Auswirkung auf die Saugfähigkeit der Betonproben bei **vollständigem Eintauchen** in die Tränkflüssigkeit werden in der Tabelle 15 dargestellt.

Probenform	Wasser-Zement-Wert	Lagerung	mittlere aufgenommene Harzmenge [g]	Harzmenge bezogen auf eingetauchte Probenoberfläche [g/cm ²]	
				vollständig eingetaucht	0,5 mm einget.
Scheibe	0,60	7 d Wasser, Luft	14,9	0,036	0,041
		28d Wasser, Luft	13,3	0,032	n.b.
Prisma	0,50	7 d Wasser, Luft	6,8	0,024	0,035

n.b. nicht bestimmt

Tabelle 15: Aufgenommene Harzmenge nach vollständigem Eintauchen während des Tränkens

Während die Scheiben gerade soweit in das Acrylat eingetaucht waren, daß nur die obere Fläche noch unbedeckt blieb, waren die Betonprismen vollständig von der Tränkflüssigkeit umgeben. Das ergibt für die Scheiben eine eingetauchte Fläche von $O_{Sch} = 412 \text{ cm}^2$ und für die Prismen $O_{Pr} = 288 \text{ cm}^2$. Ein Vergleich mit den Ergebnissen bei einer Eintauchtiefe von 5 mm weist eine gute Übereinstimmung der flächenbezogenen Harzmengen auf. Die geringeren Werte bei dem vollständigen Eintauchen lassen sich darauf zurückführen, daß die an den Probekanten aufeinandertreffenden Flächenteile zwar bei der Ermittlung der Oberfläche voll berücksichtigt wurden, jedoch ein durch die Geometrie bedingt vermindertes Kapillarporenvolumen beinhalten.

Im Hinblick auf die weiteren Untersuchungen wurden Proben **dreimal** hintereinander **getränkt**. In Abständen von 2 Tagen wurden Betonscheiben, hergestellt mit einem PZ 35 F, jeweils für 30 Minuten in die Tränkflüssigkeit gelegt. Die ermittelten Gewichts differenzen sind in der Tabelle 16 gegenübergestellt. Die Werte in dieser Tabelle stellen charakteristische Einzelergebnisse dar.

Unabhängig vom Wasserzementwert und den Lagerungsbedingungen wurde bei einer zweiten Tränkung etwa die Hälfte der Harzmenge der 1. Tränkung aufgenommen. Eine 3. Tränkung ergab bis auf die Proben mit der längeren Wasserlagerung und einem w/z-Wertes von 0,70 etwa die gleiche Menge wie die 2. Tränkung. Erst weitere Untersuchungen können klären, ob dieses Verhalten durch harzbedingte Veränderungen der Grenzflächenbedingungen in den Kapillarporen oder durch bereits durch die erste Tränkung verengte Poren begründet ist.

Wasser- Zement- Wert	Lagerung	aufgenommene Harzmenge in g		
		1.Tränkung	2.Tränkung	3.Tränkung
0,50	7 d Wasser, Luft	6,9	3,2	3,6
		6,3	3,6	3,9
	28 d Wasser, Luft	7,7	3,1	3,7
		8,2	4,1	3,8
0,70	7 d Wasser, Luft	8,3	3,0	3,6
		10,2	3,3	4,3
	28 d Wasser Luft	11,8	6,0	3,9
		11,5	5,4	3,9

Tabelle 16: Aufgenommene Harzmenge nach mehrmaligem Tränken

Weitere Messungen ergaben, daß es für die Menge des aufnehmbaren Harzes ohne Bedeutung ist, ob das **Tränkmedium** nur aus HEMA und in Wasser gelöstem APS besteht oder ob dieser Mischung ein Aktivator beigegeben wird. Diese Tatsache läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß der Aktivator Plexilith etwa 0,6 Gew.-% des Tränkmediums bei einer Topfzeit von 30 Minuten ausmacht.

Da für alle Versuchsserien parallel zur Harztränkung Proben mit **Wasser** getränkt wurden, konnte ein Vergleich der jeweils aufgenommenen Flüssigkeitsmengen vorgenommen werden. Ohne nun alle Versuchsergebnisse im

einzelnen anzugeben, läßt sich eine eindeutige Beziehung zwischen den Aufnahmemengen der beiden Tränkmedien erkennen. Unabhängig von den Stoff- und Lageungsparametern, nahmen die Proben etwa 2,5 mal mehr Wasser als Harz auf (maximal 2,7; minimal 2,2). Diese Größenordnung findet ihre Erklärung, wenn man die Gleichung (10) zur Ermittlung der Steighöhe h heranzieht.

$$h = \sqrt{\frac{\sigma \cdot r \cdot t}{2 \cdot \eta \cdot \left(\frac{1}{h}\right)^2}} \quad [\text{cm}]$$

Bei gleicher Tränkzeit und gleichen Porenverhältnissen hängt danach die Steighöhe von den den Tränkmedien spezifischen Kennwerten σ und η ab. Die Grenzflächenspannung σ beträgt für Wasser 0,0728 N/m und für die HEMA-APS-Lösung 0,035 N/m. Für Wasser und reines HEMA war die Viskosität η zwar bekannt, doch für die HEMA-APS-Lösung wurde sie erst in einem Versuch bestimmt. Danach liegt die Viskosität für Acrylat bei 4,0 mPa·s (30° C) und beträgt für Wasser 0,8 mPa·s (30° C). Bei einem Vergleich der beiden Wurzelausdrücke

$$\sqrt{\sigma_{\text{H}_2\text{O}} / \eta_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{und} \quad \sqrt{\sigma_{\text{Acrylat}} / \eta_{\text{Acrylat}}}$$

ergibt sich folgende Beziehung:

$$\sqrt{\frac{0,0728}{0,8}} : \sqrt{\frac{0,035}{4,0}} = 3,2 : 1$$

Demnach ist unter starker Vereinfachung die kapillare Steighöhe für Wasser 3,2 mal so groß wie für Acrylat. Mit der Voraussetzung, daß die aufgenommene Flüssigkeitsmenge in direktem Zusammenhang mit der Steigzeit steht, ist somit die aufgenommene Wassermenge um den Faktor 3,2 größer als die Acrylatmenge. Die geringfügige Differenz zwischen diesem errechneten Wert und der

gemessenen Größe erklärt sich durch die vereinfachenden Annahmen die zu Gleichung (10) führten.

Versuche, die Viskosität des Acrylates durch **Erwärmen** herabzusetzen und somit eine Veränderung der Harzaufnahmemenge zu bewirken, bleiben für die weiteren Untersuchungen unberücksichtigt. Die niedrigere Viskosität des ca. 60° C warmen Acrylates stand im Gegensatz zu dem durch Wärme beschleunigten Polymerisationsbeginn. Bei erheblich kürzeren Topfzeiten von etwa 8 Minuten war die Harzaufnahmemenge etwa halb so groß wie die der Vergleichsproben.

4.6 Zusammenhang der durchgeführten Untersuchungen

Da die Tränkung Veränderungen im oberflächennahen Kapillarporenraum bewirkt, wurden nur die Meßverfahren ausgewählt, die eine Aussage über das Porengefüge erlauben.

Die ausgewählten und durchgeführten Untersuchungen lassen sich in indirekte und direkte Meßmethoden unterscheiden. Die Ermittlung der Festigkeit, die Bestimmung der Karbonatisierung und die Messung der Permeabilität lassen nur indirekt Schlüsse auf das Zementsteinporengefüge zu, wogegen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes eine direkte Zuordnung der Untersuchungsergebnisse auf die Wirkung der Gelschichten im Kapillarporenraum möglich ist.

Die drei indirekten Untersuchungsmethoden liefern zwar Phänomene, jedoch keine ausreichende Begründungen für die Art der Veränderungen des Zementsteingefüges. Sie werden folglich den Strukturuntersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes vorangestellt. Eine Wertigkeit für die drei indirekten Verfahren kann nicht getroffen werden. Die Reihenfolge der Beschreibungen der einzelnen Untersuchungen in den folgenden Kapiteln ist demnach beliebig und austauschbar.

4.7 Festigkeitsuntersuchungen

Zur Erfassung etwaiger Verfestigungseffekte in den harzgetränkten Zonen der Betonproben wurden Veränderungen der Festigkeiten in Biegezug- und Druckfestigkeitsuntersuchungen ermittelt.

Dazu standen die Betonprismen der unter 4.5.2 beschriebenen Versuchsserien zur Erfassung der Tränkmechanismen zur Verfügung. Es wurden jeweils Proben gleicher Zusammensetzung und gleicher Nachbehandlung miteinander in Beziehung gebracht. Der einzige Unterschied der miteinander verglichenen Proben bestand in der Verwendung unterschiedlicher Tränkmedien: Acrylat und Wasser.

Sowohl die Biegezug- als auch die Druckfestigkeiten wurden in Anlehnung an DIN 1164, Teil 7 ermittelt. Die Tabellen 17 bis 19 zeigen einige charakteristische Ergebnisse der durchgeführten Festigkeitsuntersuchungen. Der Wasser-Zement-Wert betrug 0,50 und es wurde bis auf eine Serie PZ 35 F verwendet.

Die absoluten Werte der einzelnen Serien können nicht miteinander verglichen werden, da sie sich hinsichtlich festigkeitsbeeinflussender Kennwerte wie Prüfalter und Lagerungsart unterscheiden. Für eine quantitative Aussage bezüglich der Festigkeitsveränderung durch eine Harztränkung sind die Meßergebnisse jedoch voll ausreichend. Das verwendete Harzsystem wies einen Wasseranteil von 20 % auf, wobei die Wassermoleküle aber nicht chemisch gebunden waren. Eine Erhöhung der Festigkeiten konnte folglich sowohl durch das im Harzsystem enthaltene Wasser wie auch durch die HEMA-Makromoleküle selbst hervorgerufen werden. Aus diesem Grunde wurden

alle Festigkeitsprüfungen an parallel mit Wasser getränkten Betonproben durchgeführt.

In den Tabellen 17 und 18 werden die ermittelten Biegezugfestigkeiten der harz- und wassergetränkten Proben einander gegenübergestellt. Auffällig an den Ergebnissen der Messungen ist die Tatsache, daß bis auf die Proben mit Hochofenzement (BZ 4) und die bis zur Tränkung wassergelagerten Proben (BZ 5) alle harzgetränkten Proben eine um 40 % bis 70 % höhere Biegezugfestigkeit aufweisen als die wassergetränkten Proben. Eine Erklärung für das Verhalten der HOZ-Proben kann erst durch weitere Untersuchungen gefunden werden. Wohl aber läßt sich die im Kapitel 4.5.2 für die wassergesättigten Proben aufgestellte Vermutung, daß möglicherweise eine Austausch zwischen dem Porenwasser und dem Tränkmedium stattgefunden hat, nicht bestätigen. Es ist anzunehmen, daß eine Tränkung bei wassergesättigtem Beton ohne Auswirkung bleibt.

Eine Begründung für diese gemessenen harzbedingten Biegezugfestigkeitssteigerungen läßt sich erst durch eine Porenstrukturanalyse liefern. Allerdings ist zu vermuten, daß das eingebrachte Harz eine starke Verbindung zu den Porenwänden hat und weniger als losgelöste Harzpfropfen in den Kapillarporen vorliegt. Aufschluß über den genauen Adhäsionsverbund mit dem Zementstein werden erst mikroskopische Untersuchungen geben.

Serien-Nr.	Tränk-medium	Festbeton-rohddichte [kg/dm ³]	Biegezug-festigkeit [N/mm ²]	Verhältnis $\bar{\sigma}_{BZ, H_2O} : \bar{\sigma}_{BZ, HEMA}$	Besonder- heiten der Tränkung
BZ 1	H ₂ O	2,129	6,47	1 : 1,64	"Standard- tränkung"
	H ₂ O	2,136	6,73		
	HEMA	2,126	11,18		
	HEMA	2,132	10,38		
BZ 2	H ₂ O	2,100	5,55	1 : 1,66	vor der Tränkung getrocknet
	H ₂ O	2,109	6,02		
	HEMA	2,109	9,77		
	HEMA	2,107	9,43		
BZ 3	H ₂ O	2,139	8,57	1 : 1,46	60 Minuten getränkt
	H ₂ O	2,166	8,15		
	HEMA	2,146	12,80		
	HEMA	2,154	12,52		
	HEMA	2,142	12,17		
	HEMA	2,148	11,26		
BZ 4	H ₂ O	2,123	6,54	1 : 1,07	HOZ
	H ₂ O	2,127	6,52		
	HEMA	2,128	7,22		
	HEMA	2,132	6,77		

Tabelle 17: Vergleich von Biegezugfestigkeiten wasser- und harzgetränkter Betonprismen

Serien-Nr.	Tränk-medium	Festbeton-rohdichte [kg/dm ³]	Biegezug-festigkeit [N/mm ²]	Verhältnis $\bar{B}_{BZ, H_2O} : \bar{B}_{BZ, HEMA}$	Besonder- heiten der Tränkung
BZ 5	H ₂ O	2,157	7,78	1 : 0,96	ständige Wasser- lagerung
	H ₂ O	2,153	8,46		
	HEMA	2,162	7,66		
	HEMA	2,145	7,99		
BZ 6	H ₂ O	2,130	5,41	1 : 1,72	voll- ständiges Ein- tauchen
	H ₂ O	2,131	5,34		
	HEMA	2,133	8,81		
	HEMA	2,116	9,66		
BZ 7	H ₂ O	2,133	9,68	1 : 1,41	mehr- maliges Tränken
	H ₂ O	2,141	8,47		
	HEMA	2,159	12,36		
	HEMA	2,151	12,34		
	HEMA	2,158	14,13		
	HEMA	2,147	12,22		
BZ 8	H ₂ O	2,223	7,90	1 : 1,39	Flachpr.: 40mm x 20mm x 160mm
	H ₂ O	2,243	8,03		
	HEMA	2,195	10,84		
	HEMA	2,191	11,24		

Tabelle 18: Vergleich von Biegezugfestigkeiten wasser- und harzgetränkter Betonprismen

Die Messung der Druckfestigkeiten wurde an denselben Proben durchgeführt wie die Messung der Biegezugfestigkeiten. Die Tabelle 19 vermittelt eine repräsentative Auswahl der Meßergebnisse. Für alle ermittelten Druckfestigkeiten gilt, daß sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den harzgetränkten und den wasserge-tränkten Betonprismen feststellen ließen. Dieses Ergebnis ist insoweit von großer Bedeutung, als daß es eine Antwort auf die Frage nach etwaigen Verfestigungseffekten gibt. Herkömmliche Imprägnierungen sind häufig mit einer Verfestigung der behandelten oberflächennahen Betonschicht verknüpft. In dem Fall führt die damit gegebene Inhomogenität des Betons sehr oft zu unerwünschten Veränderungen des mechanischen Verhaltens. Die vorliegenden Meßergebnisse zeigen, daß das Einbringen einer organischen Gelschicht in die Kapillarporen keine verfestigende Wirkung hinsichtlich der Druckfestigkeit aufweist.

Serien-Nr.	Tränk-medium	Festbeton-rohdichte [kg/dm ³]	Druckfestigkeit [N/mm ²]	Parameter bei der Tränkung
D 1	H ₂ O	2,129	50,2	"Standard-tränkung"
	H ₂ O	2,129	48,6	
	H ₂ O	2,136	49,9	
	HEMA	2,136	49,7	
	HEMA	2,132	47,9	
	HEMA	2,132	49,0	
D 2	H ₂ O	2,179	59,8	mehrmaliges Tränken
	H ₂ O	2,167	60,7	
	H ₂ O	2,167	57,1	
	HEMA	2,163	58,8	
	HEMA	2,162	57,6	
	HEMA	2,162	57,5	
D 3	H ₂ O	2,179	57,7	vollständiges Eintauchen
	H ₂ O	2,167	52,4	
	H ₂ O	2,158	60,8	
	HEMA	2,163	54,9	
	HEMA	2,165	55,3	
	HEMA	2,170	55,1	

Tabelle 19: Vergleich von Druckfestigkeiten wasser- und harzgetränkter Betonprismen

4.8 Untersuchungen zum Karbonatisierungsfortschritt

4.8.1 Chemismus der Karbonatisierung von Beton

Die Karbonatisierung des Betons wurde erst mit der Anwendung des Stahlbetons bedeutungsvoll. Das bei der Hydratation des Zementes gebildete Calciumhydroxid Ca(OH)_2 reagiert mit Kohlendioxid CO_2 in Gegenwart von Wasser und hebt dabei die Alkalität des Betons auf, die als Schutzfaktor für den Stahl im Beton die entscheidende Rolle spielt.

Die folgende Zusammenstellung der bisher in der Literatur vorliegenden Erkenntnisse über die Karbonatisierung soll einen Überblick über die dabei auftretenden Mechanismen geben. Anschließend sollen die infolge der Harztränkung beobachteten Veränderungen des Karbonatisierungsverhaltens auf Eingriffe in diese Mechanismen zurückgeführt werden.

"Bei der Hydratation der Calciumsilikate wird durch die Hydrolyse Ca(OH)_2 abgespalten. Dieses geht zusammen mit anderen Alkalien in Lösung, wodurch sich im Porenwasser ein pH-Wert von 12,6 einstellt. Wenn das in der Luft enthaltene Kohlendioxid in den Zementstein eindiffundiert und mit dem Ca(OH)_2 CaCO_3 bildet, kann sich der pH-Wert des Porenwassers bis unter 9 verringern. Andererseits wird durch die Bildung von kristallinem CaCO_3 die Dichtigkeit des Zementsteins erhöht." /95, S. 76/

Die Karbonatisierung ist im wesentlichen von der Betonzusammensetzung (Zementsteinporenraum), der Nachbehandlung des Betons und den Lagerungsbedingungen während der Karbonatisierung (rel. Luftfeuchte, Feuchtigkeits-

gehalt des Zementsteins, CO_2 -Gehalt der Luft) sowie der Karbonatisierungsdauer abhängig. So nimmt die Dicke der karbonatisierten Randschicht mit dem w/z-Wert praktisch linear zu. Relative Luftfeuchten von 50 bis 70 % sind für die Karbonatisierung am günstigsten, da einerseits für die CO_2 -Reaktion Wasser benötigt wird und daher trockener Zementstein unter etwa 30 % rel. Luftfeuchte nicht karbonatisieren kann, andererseits aber das CO_2 -Gas nur durch Poren diffundieren kann, wenn sie nicht wassergefüllt sind. Durch die Überführung von Ca(OH)_2 geringerer Festigkeit in CaCO_3 höherer Festigkeit ändert sich die Festigkeit der karbonatisierten Schicht gegenüber dem unkarbonatisierten Bereich, was sich vor allem bei der Biegezugfestigkeit auswirkt. /95/

Nach /96/ lassen sich die Reaktionsmechanismen in drei Phasen einteilen:

1. Phase: Eindiffundieren von Kohlendioxid CO_2
2. Phase: Reaktion des CO_2 mit Wassermolekülen
3. Phase: Reaktion der entstandenen Kohlensäure mit den alkalischen Bestandteilen des Betons

In der ersten Phase diffundiert CO_2 in die Kapillarporen des Betons ein. Diese Phase entfällt, wenn die Poren mit Wasser gefüllt sind. Die zweite Phase ist gekennzeichnet durch das Lösen des CO_2 im Wasser. Bei völliger Trockenheit der Probe würde die Reaktion dieser 2. Phase ausfallen, d. h. die Karbonatisierung würde abgebrochen werden. Dieser Extremfall ist jedoch nur theoretisch, sodaß die Karbonatisierung höchstens gebremst wird. In der dritten Phase wird durch die Reaktion der Kohlensäure mit den alkalisch reagierenden Bestandteilen des Betons eine ständig erneute Bildung von Kohlen-

säure gemäß dem Massenwirkungsgesetz im Wasserfilm angeregt. Diese Neutralisationsreaktion ist für die Aufhebung des alkalischen Rostschutzes verantwortlich. Erst wenn alle drei Phasen möglich sind, kann eine Karbonatisierung stattfinden. Für die Auswertung der Karbonatisierungsuntersuchungen bedeutet dies, daß bei harzbedingten Veränderungen des Karbonatisierungsfortschrittes geprüft werden kann, welche der drei Bedingungen nicht erfüllt ist und somit eine Erklärung der beobachteten Phänomene möglich ist.

4.8.2 Ergebnisse der Karbonatisierungsmessungen

Zur Bestimmung der Karbonatisierungstiefen lagen zum einen Betonprismen aus den zahlreichen Untersuchungen zum Eindringverhalten des Harzes vor, wie auch die für die Gasdurchlässigkeitsuntersuchungen verwendeten Betonscheiben. Zusätzlich wurde speziell für die Messung der Karbonatisierung eine eigene Probenserie von Betonprismen hergestellt.

Die Messung der Karbonatisierungstiefen erfolgte nach einer Indikator-Methode. Als Indikator wurde eine wässrige Phenolphthalein-Lösung verwendet. Die ausgewählten Proben wurden gespalten und an der frischen Bruchfläche mit Phenolphthalein eingesprüht. Anschließend konnten gemäß der Grenze des Farbumschlages die Karbonatisierungstiefen ermittelt werden.

Die so ermittelten Werte sind auf den Tabellen 20 bis 23, getrennt nach unterschiedlichen w/z-Werten und verschiedenen Probekörperformen zusammen mit den für die Interpretation der Ergebnisse notwendigen Informationen zusammengestellt.

Bei den Ergebnissen der Tabelle 20 handelt es sich um eine separate Versuchsserie, bei der Betonprismen unterschiedlich lange nachbehandelt wurden. Bei der anschließenden Tränkung wurde das aus HEMA und APS-Lösung bestehende Harzsystem und die Tränkzeit von 25 Minuten für alle Proben konstant gehalten. Bis zur Messung der Karbonatisierungstiefe lagerten alle Proben im Raumklima, mit der getränkten Seite nach oben auf Holzdreikantleisten.

Proben-Nr.	Lagerung Nachbehandlung	Zeit bis zur Tränkung [Tage]	Zeit zw. Tränkung und Messung [Wochen]	Karbonatisierungstiefen in cm		Verhältnis 123 : 4 
				Mittelwert Seiten 1-3	getränkte Seite 4	
KAS 1	nach 1d getränkt	1 + 2	90	1,6	0,7	2,3
KAS 2	Tränkung wiederholt			1,6	1,0	1,6
KAS 3				1,4	0,7	2,0
KAS 4				1,3	0,8	1,6
KAS 5	Lagerung im Labor			1,3	0,9	1,5
KAS 6				1,3	0,8	1,6
KAS 7	7d Wasser	8	89	0,6	0,3	2,0
KAS 8				0,6	0,4	1,5
KAS 9	getränkt			0,6	0,4	1,5
KAS 10				0,6	0,4	1,5
KAS 11	Lagerung im Labor			0,6	0,5	1,2
KAS 12				0,6	0,4	1,5
KAS 13	7d Wasser	15	88	0,7	0,2	3,5
KAS 14	7d Luft			0,7	0,3	2,3
KAS 15				0,7	0,3	2,3
KAS 16	getränkt			0,6	0,3	2,0
KAS 17				0,7	0,3	2,3
KAS 18	Lagerung im Labor			0,7	0,3	2,3
KAS 19	21d Wasser	29	86	0,4	0,1	4,0
KAS 20	7d Luft			0,3	0,1	3,0
KAS 21				0,3	0,1	3,0
KAS 22	getränkt			0,4	0,2	2,0
KAS 23				0,5	0,2	2,5
KAS 24	Lagerung im Labor			0,4	0,2	2,0

Tabelle 20: Karbonatisierungstiefen von harzgetränkten Betonprismen, w/z = 0,50

Für alle untersuchten Lagerungsbedingungen lassen sich Auswirkungen der Harztränkung auf die Karbonatisierungstiefe feststellen. Obwohl bei den Proben KAS 1 bis KAS 6 die Tränkung nach 1 bis 2 Tagen kaum eine Harzaufnahme zeigte, ist dennoch ein deutlicher Unterschied bei den gemessenen Karbonatisierungstiefen festzustellen. Für die Proben KAS 19 bis KAS 24 wurde zur Zeit der Tränkung an Referenzproben die Karbonatisierungstiefe mit 0,1 mm ermittelt. Die Meßwerte nach 6 Wochen zeigen, daß auf der getränkten Seite die Karbonatisierung nicht bzw. 0,1 mm vorangeschritten ist, während die ungetränkten Seiten eine deutliche karbonatisierte Schicht aufweisen. Messungen aus dieser Serie werden auf dem Bild 29 dokumentiert.

Die Tabellen 21 und 22 zeigen Meßergebnisse von Karbonatisierungsuntersuchungen, die an Betonscheiben durchgeführt wurden. Die Proben der Tabelle 21 weisen alle einen w/z-Wert von 0,65 auf und sind mit einem PZ 35 F hergestellt. Die einzelnen Proben weisen Unterschiede hinsichtlich der Lagerungseigenschaften vor und nach der Tränkung auf. Die Auswirkung der Harztränkung auf den Karbonatisierungsfortschritt kann nur durch einen Vergleich der gegenüberliegenden Seiten 2 und 4 untersucht werden. Die Seiten 1 und 3 stellen die Mantelfläche der zylindrischen Scheiben dar und konnten im Zeitraum bis zum Sägen bereits karbonatisieren. Für alle Meßergebnisse an Betonscheiben gilt deshalb, daß lediglich die Seite 2 als Maßstab für den Karbonatisierungsfortschritt gewählt werden darf.

Bis auf die Probe Nr. 37 weisen alle Betonscheiben an der harzgetränkten Seite geringe Karbonatisierungstiefen auf, die der an Referenzproben bestimmten, zur Zeit der Tränkung bereits bestehenden Dicke der karbonati-

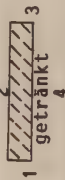
Proben-Nr.	Lagerung		Zeit zwischen			Karbonatisierungstiefen [cm]				Verhältnis 2 : 4
	vor der Tränkung	nach der Tränkung	Herstellen und Sägen [Wochen]	Sägen und Tränken [Wochen]	Tränken und Messen [Wochen]					
						Mittelwert Seiten 1+3	Seite 2	Seite 4		
35	2 W. Was-ser, Luft	1h Ofen, Luft	16	12	86	0,7	0,5	0,2	2,5	
36	2 W. Was-ser, Luft	Luft	16	12	86	0,6	0,4	0,1	4,0	
37	2 W. Was-ser, Luft	1h Ofen, Luft	16	12	86	0,8	0,5	0,4	1,3	
44	2 W. Was-ser, Luft	1h Luft, 2h Ofen	16	13	87	0,5	0,3	0,1	3,0	
38	4 W. Was-ser, Luft	Luft	16	12	86	0,6	0,4	0,2	2,0	
39	4 W. Was-ser, Luft	Luft	16	13	87	0,5	0,4	0,1	4,0	
40	4 W. Was-ser, Luft	Luft	16	13	87	0,6	0,4	0,2	2,0	
41	4 W. Was-ser, Luft	Luft	16	13	87	0,6	0,2	0,2	1,0	
42	1 W. Was-ser, Luft	Luft	16	13	87	0,6	0,4	0,2	2,0	
43	1 W. Was-ser, Luft	Luft	16	13	87	0,8	0,5	0,3	1,7	

Tabelle 21: Karbonatisierungstiefen von Betonscheiben, PZ 35F, w/z = 0,65

sierten Schicht entspricht. Bei der Probe Nr. 37 handelt es sich um eine Probe, die direkt nach der Tränkung im Ofen bei 110°C getrocknet wurde. Diese Maßnahme führt, wie weitere Beispiele noch zeigen werden, zu einem Fortschreiten der Karbonatisierung an der getränkten Seite. Offenbar wird mit dem Wasser auch Harz aus den Zementsteinporen getrocknet.

Die Meßergebnisse der Tabelle 22 stammen von frisch gebrochenen Betonscheiben sowohl aus PZ 35 F wie auch aus H0Z 35 L, mit einem w/z-Wert von 0,70. Zur Zeit des Sägens, des Tränkens und der Karbonatisierungsmessung wiesen alle Proben gleiches Alter auf. Die Proben Nr. 49, 50 und 53 wurden direkt nach der Tränkung in Wasser gelagert. Vermutlich wurde die zu dem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossene Polymerisation unterbrochen, so daß der Einfluß auf den Karbonatisierungsfortschritt bei diesen Proben gering ist. Ebenso wirkt sich eine Erwärmung des Harzsystems bei den Proben Nr. 47 und 48 eher negativ auf die Behinderung des Karbonatisierungsfortschrittes infolge Harztränkung aus.

Die Tabelle 23 zeigt einige charakteristische Ergebnisse von Messungen an Betonprismen. Alle Proben weisen einen w/z-Wert von 0,50 und bis auf die Probe Nr. 22 gleiches Alter auf. Die gespaltenen Hochofenzementproben wiesen keinen Farbumschlag auf; ein Zeichen, daß sie bereits durchkarbonatisiert waren. Zur Zeit der Tränkung lag die gemessene Karbonatisierungstiefe im Mittel bei 0,2 cm. Während die nicht getränkten Seiten in der Folgezeit von ca. 147 Wochen deutlich weiterkarbonatisierten, läßt sich für die getränkte Seite ein Karbonatisierungsfortschritt nicht ver-

Proben-Nr.	Zement-art	Lagerung		Zeit zwischen			Karbonatisierungstiefen [cm]				Verhältnis 2 : 4
		vor der Tränkung	nach der Tränkung	Her- stellen und Sägen [Wochen]	Sägen und Tränken [Wochen]	Tränken und Messen [Wochen]	3				
							1	2	4		
							Mittelwert Seiten 1+3	Seite 2	Seite 4		
45	PZ 35F	7d Was- ser, Luft	Luft	4	4	64	0,9	0,5	0,2	2,5	
46	PZ 35F	7d Was- ser, Luft	Luft	4	4	64	0,9	0,8	0,1	8,0	
49	PZ 35F	7d Was- ser, Luft	1h Was- ser, Luft	4	4	64	0,8	0,4	0,5	0,8	
50	PZ 35F	7d Was- ser, Luft	1h Was- ser, Luft	4	4	64	0,7	0,5	0,4	1,3	
47	PZ 35F	7d Was- ser, Luft	Luft	4	4	64	1,1	0,8	0,4	2,0	
48	PZ 35F	7d Was- ser, Luft	Luft	4	4	64	0,9	0,6	0,5	1,2	
50	H0Z 35L	28d Was- ser, Luft	Luft	4	4	64	1,0	0,6	0,2	3,0	
51	H0Z 35L	28d Was- ser, Luft	1h Ofen, Luft	4	4	64	0,8	0,6	0,3	2,0	
52	H0Z 35L	28d Was- ser, Luft	1h Wasser, 1h Ofen	4	4	64	0,7	0,6	0,2	3,0	
53	H0Z 35L	28d Was- ser, Luft	1h Wasser, 1h Ofen	4	4	64	1,1	0,5	0,5	1,0	

Tabelle 22: Karbonatisierungstiefen von Betonscheiben, w/z = 0,70

Proben-Nr.	Zement-art	Tränk-medium	Lagerung	Zeit bis zur Tränkung [Wochen]	Zeit zw. Tränkung und Messung [Wochen]	Karbonatisierungstiefen [cm]			Verhältnis  123 : 4
						Mittelwert Seiten 1 - 3	getränkte Seite 4		
20	H0Z 35L	Acrylat	1 Woche Was-ser, Luft	10	147	Probe durchkarbonatisiert			
21	H0Z 35L	Wasser	1 Woche Was-ser, Luft	10	147	Probe durchkarbonatisiert			
22	PZ 35F	Acrylat + Aktivator	1 Woche Was-ser, Luft	20	163	1,4	0,5		2,8
23	PZ 35F	Acrylat + Aktivator	CO ₂ -reiche Umgebung	10	147	1,2	0,2		6,0
24	PZ 35F	Acrylat + Aktivator	CO ₂ -reiche Umgebung	10	147	1,1	0,3		3,7
27	PZ 35F	Acrylat	4 Wochen Was-ser, Luft	10	147	0,9	0,3		3,0
29	PZ 35F	Acrylat	4 Wochen Was-ser, Luft	10	147	0,8	0,2		4,0
30	PZ 35F	Wasser	4 Wochen Was-ser, Luft	10	147	0,7	0,7		1,0
31	PZ 35F	Acrylat	1 Woche Trocknung	10	147	0,9	0,2		4,5
32	PZ 35F	Acrylat	4 Wochen Was-ser, Luft	10	147	0,9	0,3		3,0
33	PZ 35F	Wasser	4 Wochen Was-ser, Luft	10	147	0,9	0,9		1,0

zeichnen. Das gilt auch für Proben, die nach der Tränkung für 26 Wochen in CO_2 -reicher Umgebung gelagert wurden wie die Proben Nr. 23 und Nr. 24. Die erhöhten Werte der Karbonatisierungstiefen der Probe Nr. 22 lassen sich auf die längere Lagerzeit vor der Tränkung zurückführen.

Zur besseren Verdeutlichung des unterschiedlichen Karbonatisierungsverhaltens bei einseitig getränkten Betonproben werden auf den folgenden Bildern Nr. 29 bis Nr. 35 einige Ergebnisse der Untersuchungen gezeigt.

Die getränkte Seite ist jeweils die auf den Fotos unten liegende Seite. Zur Erläuterung sind die zum Verständnis notwendigen Probenkennwerte der gezeigten Bilder in der Tabelle 24 zusammengefaßt.

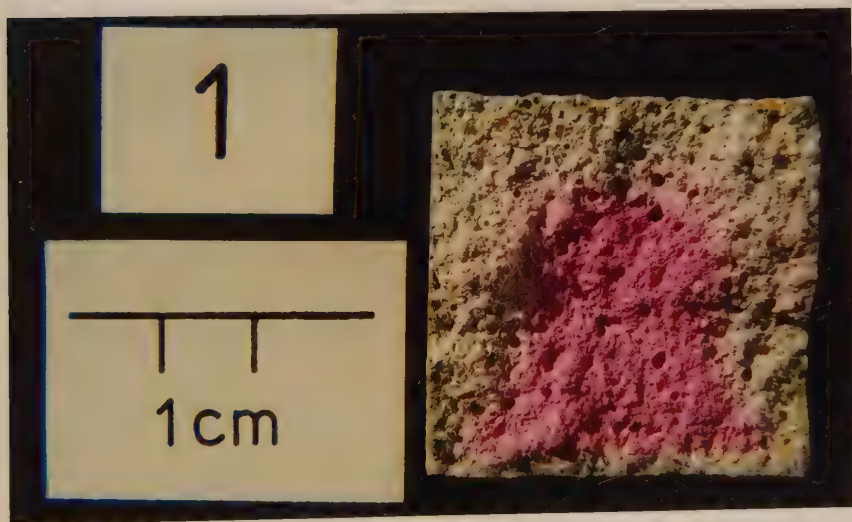


Bild Nr. 29: Karbonatisierungstiefen nach Harztränkung
Betonprisma; $w/z = 0,50$; PZ 35 F

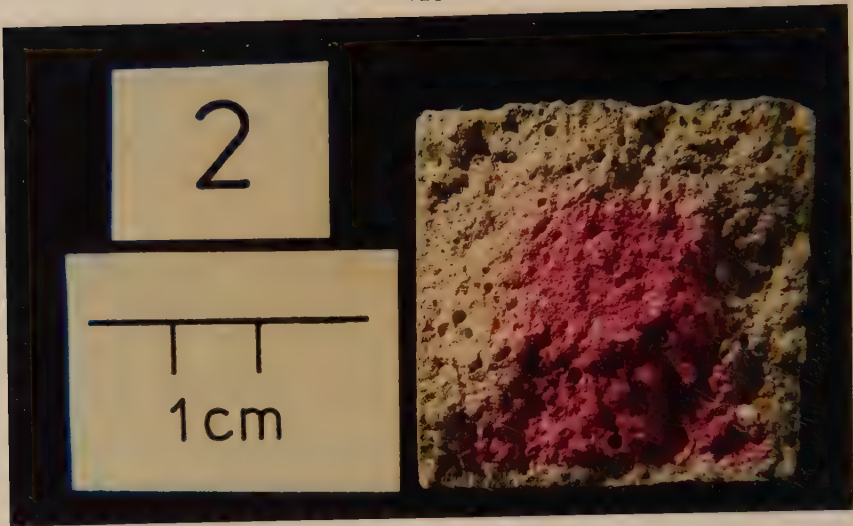


Bild Nr. 30: Karbonatisierungstiefen nach Harztränkung
Betonprisma; $w/z = 0,50$; PZ 35 F
 CO_2 -reiche Umgebung

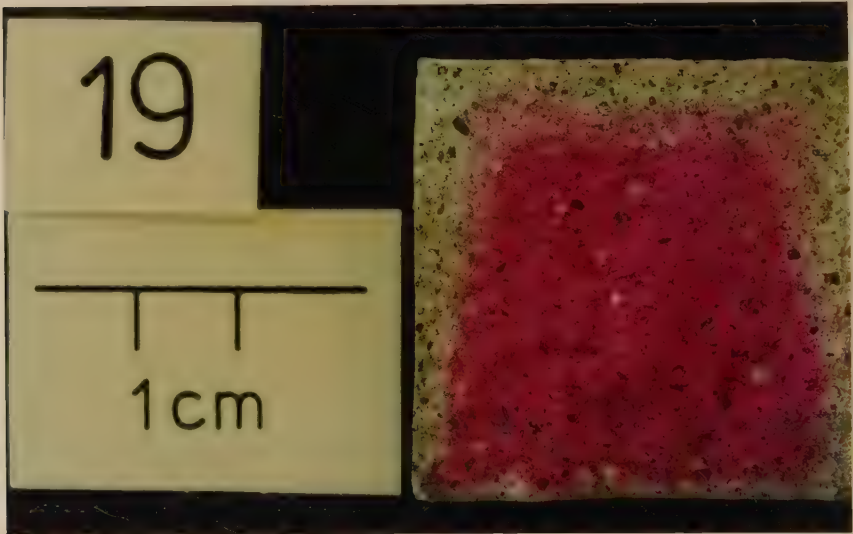


Bild Nr. 31: Karbonatisierungstiefen nach Harztränkung
Betonprisma; $w/z = 0,50$; PZ 35 F
hohes Probenalter bei Tränkung

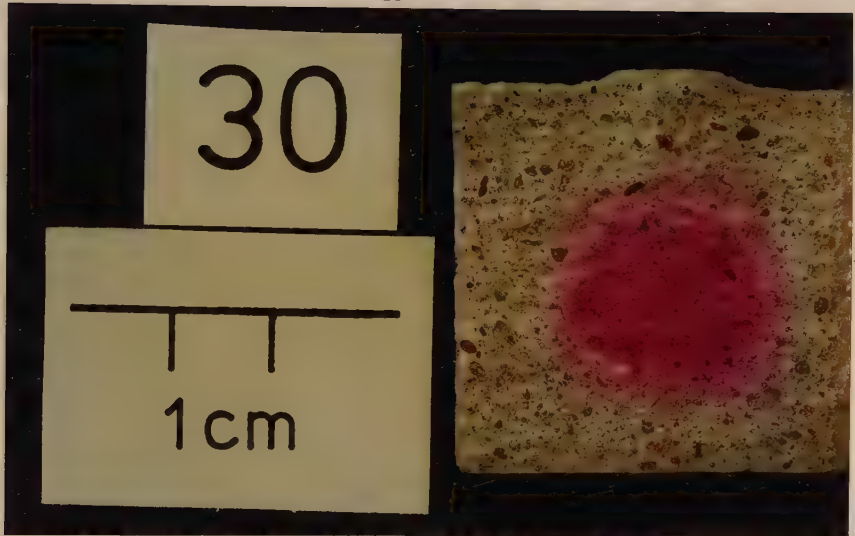


Bild Nr. 32: Karbonatisierungstiefen nach Wasser-
tränkung
Betonprisma; $w/z = 0,50$; PZ 35 F



Bild Nr. 33: Karbonatisierungstiefen nach Harztränkung
Betonprisma; $w/z = 0,50$; PZ 35 F



Bild Nr. 34: Karbonatisierungstiefen nach Harztränkung
Betonscheibe; w/z = 0,70; PZ 35 F



Bild Nr. 35: Karbonatisierungstiefen nach Harztränkung
Betonscheibe; w/z = 0,70; HÖZ 35 L

Prob.- Nr.	Prob.- form	zement- art	Wasser- Zement- Wert	Lagerung bis zur Tränkung	Alter bei der Tränkung	Tränk- medium	Zeit zw. Tränkung u. Messung	Karbonatisierungstiefen Mittelwert der ungetr. Seiten	Verhältnis ungetr./getr.
1	Prisma	PZ 35F	0,50	7 d Wasser, Luft	10 Wochen	HEMA + APS + Aktivator	147 Wochen	1,2	0,2
2	Prisma	PZ 35F	0,50	7 d Wasser, Luft	10 Wochen	HEMA + APS + Aktivator	147 Wochen	1,1	0,2
19	Prisma	PZ 35F	0,50	21 d Wasser, 7 d Luft	4 Wochen	HEMA + APS	90 Wochen	0,4	0,1
30	Prisma	PZ 35F	0,50	28 d Wasser, Luft	10 Wochen	Wasser	147 Wochen	0,7	0,7
31	Prisma	PZ 35F	0,50	7 d Wasser, Luft	10 Wochen	HEMA + APS	147 Wochen	0,9	0,2
45	Scheibe	PZ 35F	0,70	7 d Wasser, Luft	8 Wochen ab Sägen 4 Wochen	HEMA + APS + Aktivator	64 Wochen	seitlich 0,9	oben 0,6
51	Scheibe	H0Z 35L	0,70	28 d Wasser, Luft	8 Wochen ab Sägen 4 Wochen	HEMA + APS + Aktivator	64 Wochen	seitlich 0,9	oben 0,6

Tabelle 24: Karbonatisierungstiefen harzgetränkter Betonproben, Angaben zu den Bildern Nr.29 - 34

Zur Begründung dieses beobachteten Phänomens, daß die Harztränkung die Karbonatisierung weitgehend behindert, wenn nicht sogar verhindert, muß geprüft werden, welche der für eine Karbonatisierung erforderlichen Voraussetzung nicht erfüllt werden. Im Kapitel 4.8.1 wurden die drei Phasen der Karbonatisierung erläutert. Um die Phase 1, das Eindiffundieren von Kohlendioxid in das Kapillarporensystem zu verhindern, müßten geschlossene Poren vorliegen. Das ist nach den bisherigen Ergebnissen bei einer Harztränkung nicht der Fall. Die Permeabilitätsuntersuchungen werden genaueren Aufschluß darüber liefern. Die zweite Phase, das Lösen des CO_2 im Wasserfilm, wird nur bei völlig trockenen Poren verhindert. Die getränkten Proben lagerten vorwiegend in einem klimatisierten Raum mit 65 % rel. Luftfeuchte, so daß auch die zweite Phase stattfinden konnte. Für die Reaktion der dritten Phase ist es notwendig, daß die Kohlensäure mit dem Zementstein in Verbindung treten kann. Liegt nun nach der Tränkung das eingebrachte Acrylat als Film auf den Porenwänden des Zementsteins, so ist eine Reaktion der Kohlensäure mit dem Calciumhydroxid nicht möglich, d. h. eine Karbonatisierung findet nicht statt. Diese Hypothese als Ursache für das veränderte Karbonatisierungsverhalten von harzgetränkten Betonen kann erst durch die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigt werden.

4.9 Permeabilitätsmessungen

4.9.1 Erläuterungen zur Wahl des Meßverfahrens

Die bislang geschilderten Untersuchungen lassen folgende Aussagen über eine Harztränkung von Beton zu: Das gewählte Harzsystem dringt aufgrund der kapillaren Saugwirkung in die Poren des Betons ein und härtet dort aus, wie die Ergebnisse der Festigkeits- und Karbonatisierungsuntersuchungen belegen. Unbeantwortet ist aber noch die Frage, wie das Harz in den Poren vorliegt. Bei einer Pfropfenbildung in den Kapillarporen müßte eine deutliche Abnahme der Gasdurchlässigkeit zu verzeichnen sein. Liegt das Harz als Film an den Porenwänden, ist zumindest eine Beeinträchtigung der Durchlässigkeit in Abhängigkeit der Harzschichtdicke zu erwarten. Einen Beitrag zur Klärung dieser Frage sollten Permeabilitätsmessungen liefern.

Im Kapitel 3.3 wurden die physikalischen Grundlagen zur Ermittlung der Gasdurchlässigkeit zusammengestellt. Eine Auswertung der in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Messung der Permeabilität ergab, daß die Autoren z.B. /60/, /61/, /62/, /64/, /70/, /71/ alle ein weitgehend ähnliches Meßverfahren benutzten. Dieses erfüllte die Anforderungen, die notwendigerweise zur Klärung der oben aufgezeigten Fragestellung an ein aussagekräftiges Meßverfahren gestellt werden müssen, so daß die Entscheidung auf eine Weiterentwicklung der Meßeinrichtung fiel.

4.9.2 Apparatur zur Messung der Permeabilität

Die Einrichtung zur Messung der Gasdurchlässigkeit wird im Bild 36 gezeigt.

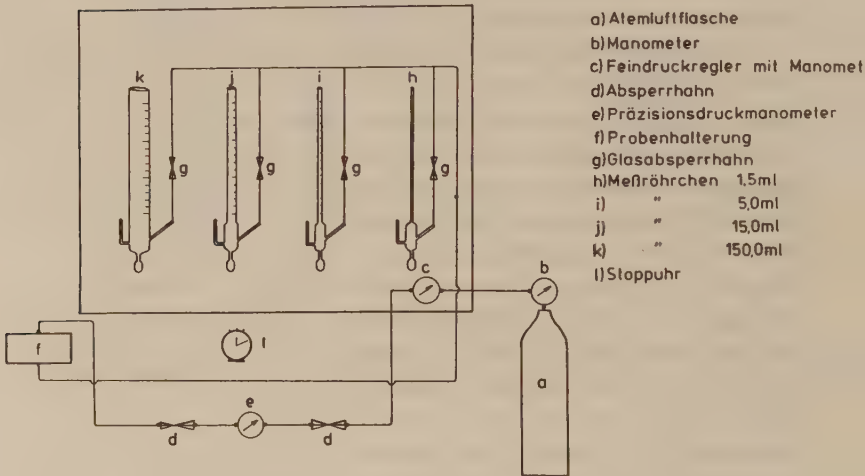


Bild 36: Funktionsschema der Apparatur zur Messung der Permeabilität

Sie besteht im wesentlichen aus einer Druckluftflasche mit Druckarmaturen, einem Präzisionsdruckminderer mit Manometer, einem zusätzlichen Präzisionsdruckmanometer, der Prü fzelle mit eingebauter Betonprobe und aus verschiedenen geeichten Glasbüretten.

Nach dem Einbau der Betonprobe in die Probenhalterung wird ein Prüfdruck von 2,0 bar aufgegeben. Als Prüf-

gas wurde Atemluft gewählt, da bei diesem Gas im Gegensatz zu CO_2 keine wesentlichen Veränderungen der Porenstruktur zu erwarten waren. Die Prüfeinrichtung mit der Kennzeichnung einer möglichen Fließrichtung des Gases zeigt das Bild 37.

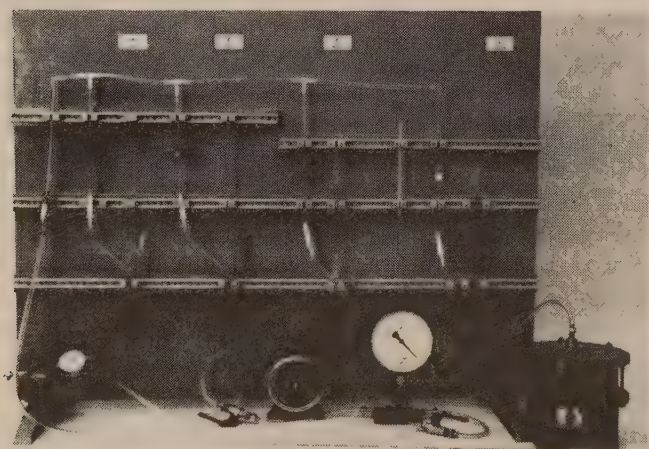


Bild 37: Versuchsaufbau und Fließrichtung der Atemluft

Wichtig für die Aussagekraft der Meßergebnisse war die Einhaltung der Dichtigkeit der gesamten Prüfeinrichtung. Durch regelmäßige Kontrollen wurden sowohl die einzelnen Verbindungen wie auch die Prü fzelle auf ihre Gasdichtigkeit untersucht. Besondere Aufmerksamkeit galt hierbei der Prüfung der Probenhalterung. Das Bild 38 zeigt die einzelnen Bestandteile der Probenhalterung. Sie besteht aus zwei massiven Stahlplatten mit Ein- und Auslaßventil, einer Manschette aus Polyurethan, die mit

zwei Stahlmanschetten an die Probe gepreßt wird und Stahlschrauben um die Ober- und Unterseite zu verspannen.



Bild 38: Probenhalterung im zerlegten Zustand

In regelmäßigen Abständen wurde statt der Betonprobe eine Stahlscheibe in die Halterung eingebaut. Der anschließend aufgebrachte Druck wurde über die Präzisionsmanometer auf Druckverluste geprüft. In keinem Fall wurde ein Druckabfall oder ein Gastransport durch die Zelle beobachtet. Zusätzlich wurde die Prü fzelle in einem Behälter mit Wasser vollständig untergetaucht und mit Druck beaufschlagt. Es zeigten sich auch hierbei keine Anzeichen einer Undichtigkeit der Prü fzelle.

4.9.3 Durchführung der Messung

Die Messung der Permeabilität mit der hier beschriebenen Versuchseinrichtung bedingte in Abhängigkeit der Größe der Probenhalterung Prüfkörper mit einem Durchmesser von 150 mm. Die größtmögliche Probenhöhe lag bei 50 mm. Geringere Probenhöhen konnten durch Einlegen von Zwischenringen ausgeglichen werden. Um ein Strömen des Gases entlang den Probenmantelseiten zu verhindern, wurde über die zu prüfende Betonscheibe eine Kunststoffmanschette gestülpt und anschließend während des Zusammenbauens der Prü fzelle fest an die Mantelfläche der Betonscheibe gepreßt. Für alle Untersuchungen betrug der aufgebrauchte Eingangsdruck 2.0 bar. Der Prüfdurck konnte mit Hilfe eines Präzisionsdruckminderers auf 0,01 bar eingestellt werden. Über einen Druckschlauch wurde das Prüfgas auf die Probenoberseite geleitet und konnte entsprechend der Porosität der eingebauten Probe durch den Prüfkörper strömen. Von dort aus wurde die Luft wiederum in Druckschläuchen zu dem Blasen zähler geführt. Die Leitung zu dem für die jeweilige Gasdurchlässigkeit geeigneten Glasröhrchen konnte über Absperrhähne geregelt werden. Mit Hilfe eines Gummiballs, in dem sich Seifenlauge befand, wurde eine Seifenblase erzeugt, die dann in dem skalierten Glasröhrchen hochstieg. Die für die einem definiertem Volumen entsprechende Strecke benötigte Steigzeit wurde mit einer Stoppuhr gemessen. Mit der so ermittelten Steiggeschwindigkeit konnte die durchgeströmte Gasmenge ermittelt werden. Die Messung der Steigzeit der Seifenblase wurde bei jeder Probe solange wiederholt, bis sich ein konstanter Durchfluß einstellte.

Wie im Kapitel 3.3 erläutert, läßt sich die Berechnung der spezifischen Gasdurchlässigkeit aus dem Hagen-Poi-

seuilleschen Gesetz ableiten. Die Voraussetzung für die Gültigkeit dieses Gesetzes ist das Vorliegen von laminarer Strömung, d.h. die Strömungsmenge ist dem Druck proportional. In einem Versuch wurde geprüft, ob diese Voraussetzung bei dieser Versuchseinrichtung erfüllt war. Dazu wurde die Gasdurchlässigkeit einer Betonscheibe unter verschiedenen Drücken gemessen. Die Ergebnisse sind im Bild 39 dargestellt.

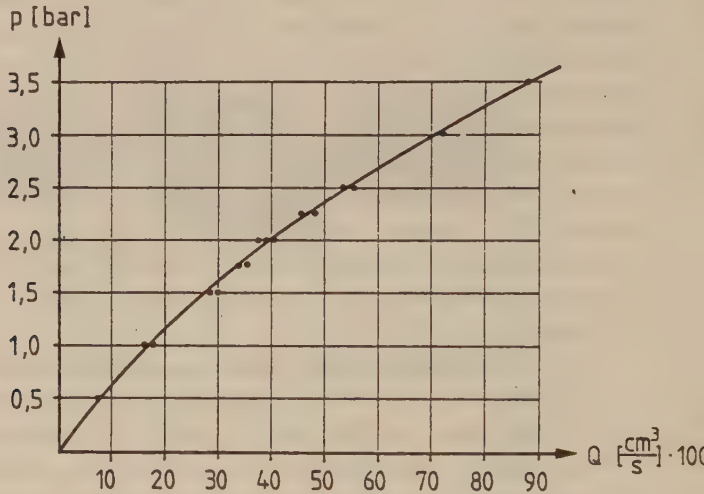


Bild 39: Durchflußmenge in Abhängigkeit des aufgebrauchten Druckes

Die Beziehung der Durchflußmenge Q verlief annähernd linear zu dem aufgebrauchten Druck p , so daß die Voraussetzungen der laminaren Strömung eingehalten wurden.

Da die Permeabilitätsmessungen Aufschluß über den Einfluß einer Tränkung auf die Gasdurchlässigkeit geben

sollten, mußten die Durchlässigkeiten sowohl vor wie nach der Tränkung ermittelt werden. Für die Beurteilung sind demnach nicht die absoluten Werte von Bedeutung, sondern die Relation der vor und nach der Tränkung an derselben Betonprobe ermittelten Gasdurchlässigkeitswerte zueinander.

Die erste Messung wurde jeweils 1 Tag vor der Tränkung durchgeführt. Die zweite Messung erfolgte ca. 4 Wochen nach der Tränkung. Vom Zeitpunkt der Tränkung bis zur Messung der Permeabilität wurde ein Teil der Proben sofort in einem Klimaraum mit 21° C und 65 % rel. Luftfeuchte gelagert, während der andere Teil zunächst 1 Tag in einem Wasserbecken und dann im Klimaraum gelagert wurde.

4.9.4 Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen

Mit der Ermittlung der Zeit, die die Seifenblase für die Strecke in dem Meßröhrchen mit definiertem Volumen benötigte, konnte der im Kapitel 3.3 erläuterte Permeabilitätskoeffizient k für jede Probe ermittelt werden. Setzt man in der Gleichung (11) für die Durchflußmenge Q das Verhältnis des Meßvolumens V des Glasröhrchens zur Blasensteigzeit t , so erhält man:

$$k = \frac{V}{t} \cdot \frac{L \cdot \eta}{A \cdot p} \quad [\text{m}^2] \quad (14)$$

Mit: $L = 0,05 \text{ m}$
 $\hat{=}$ Betonscheibendicke in Strömungsrichtung

$\eta = 1,817 \cdot 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$
 $\hat{=}$ Viskosität von Luft bei 20° C

$A = 1,767 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$
 $=$ effektive Betonscheibenoberfläche

$p = 2 \cdot 10^5 \text{ N}/\text{m}^2$
 $\hat{=}$ Eingangsdruck der Luft absolut (bar)

ergibt sich:

$$k = 2,57 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{V}{t} \quad [\text{m}^2] \quad (15)$$

Das Meßvolumen V wird in m^3 und in die Zeit t in s in die Gleichung 15 eingesetzt.

Die Ergebnisse der ersten Permeabilitätsmessung, d. h. der Messung vor der Tränkung, zeigten die bekannten Abhängigkeiten der Gasdurchlässigkeit von dem Wasserzementwert, von der Zementart und von der Art und Dauer der Nachbehandlung. Im einzelnen sollen diese Ergebnisse hier nicht diskutiert werden. In zahlreichen Veröffentlichungen z. B. /60/ bis /65/ wird dokumentiert, daß die Permeabilität des Betons um so höher ist, je früher die Austrocknung des Betons beginnen kann, je höher der Wasserzementwert der Ausgangsmischung ist und je langsamer die Erhärtung des Zementes verläuft. Neuere Untersuchungsergebnisse werden in /97/ dargestellt und ausführlich begründet.

Neben den oben erwähnten Abhängigkeiten zeigte sich bei einem Vergleich der Messungen aller Scheiben mit gleicher Zusammensetzung und gleicher Nachbehandlung, daß die ursprüngliche Höhenlage im Zylinder vor dem Sägen ebenfalls einen Einfluß auf die Gasdurchlässigkeit ausübte. Die Durchlässigkeit nahm mit größer werdendem Abstand zur Einfüllseite des Zylinders ab. Ursache hierfür war die nicht gleichmäßig über die Höhe verteilte Verdichtungsenergie beim Einsatz eines Innenrüttlers. Da alle Scheiben gemäß ihrer ursprünglichen Lage im Zylinder gekennzeichnet worden waren (s. Bild 22), konnte dieser Einfluß bei allen Untersuchungen berücksichtigt werden.

Bei der 2. Permeabilitätsmessung, d. h. der Messung der getränkten Scheiben, wurden die Betonscheiben vom Klimaraum aus direkt in die Prü fzelle eingebracht. Regelmäßige Kontrollen zeigten, daß es für die Ergebnisse ohne Auswirkungen blieb, ob die Probe mit der getränkten Fläche zur Gaseintrittsseite oder zur Gasaustrittsseite

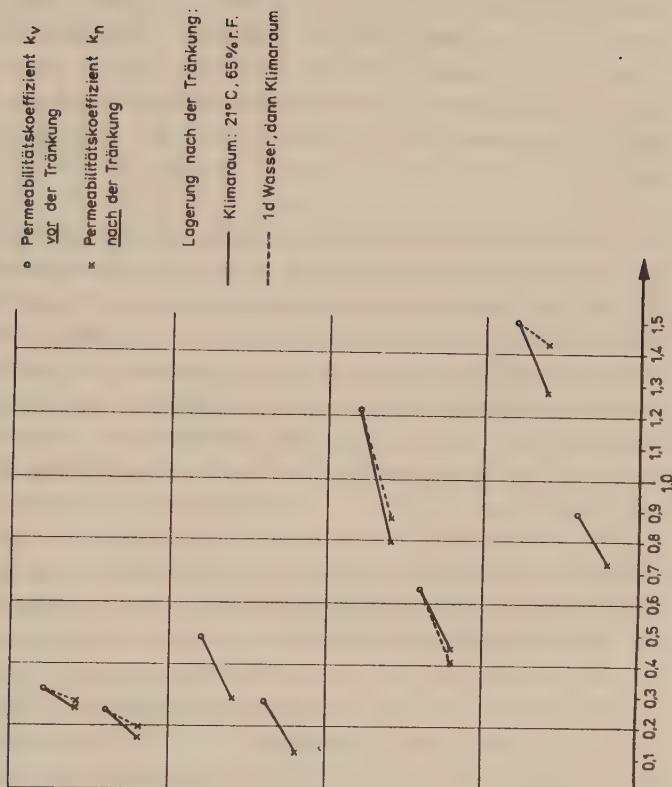
der Prüfzelle eingebaut wurde. Trotzdem wurde für alle Messungen die Lage der harzgetränkten Seite konstant gehalten. Im Bild 40 sind die Ergebnisse der Messungen der Permeabilität vor und nach der Tränkung zusammengestellt. Die dort verzeichneten Permeabilitätskoeffizienten stellen Mittelwerte der einzelnen Versuchsserien dar.

Getrennt nach Zementart, Wasserzementwert und Nachbehandlung sind die Veränderungen des Permeabilitätskoeffizienten infolge der Harztränkung aufgetragen. Die Angabe der Anzahl der Wasserlagerungstage nach der Herstellung schließt ein, daß die Proben anschließend bis zur Tränkung im Klimaraum gelagert wurden.

Für alle untersuchten Parameter läßt sich eine eindeutige Verminderung der gemessenen Gasdurchlässigkeit infolge der Harztränkung feststellen. Diese Reduzierung ist um so geringer, je niedriger der Ausgangspermeabilitätskoeffizient ist.

Bei den Betonproben mit den w/z -Werten von 0,50 und 0,60 läßt sich erkennen, daß sich die Gasdurchlässigkeit eines weniger lange nachbehandelten Betons durch eine Harztränkung in gleicher Weise vermindern läßt, wie durch eine länger andauernde Nachbehandlung. Weiterhin ist für einen Beton mit dem w/z -Wert von 0,60 durch eine nachträgliche Tränkung mit Acrylat die gleiche Durchlässigkeit zu erzielen wie für einen Beton mit dem w/z -Wert von 0,50. Bei Proben mit einem w/z -Wert von 0,70 wirkt sich die Veränderung der Porenstruktur durch die Harztränkung weniger aus als eine längere Wasserlagerung nach dem Herstellen des Betons.

Zement-art	Wasser-Zement-Wert	Tage Lagerg.
	W/Z=0,50	7
		28
PZ 35 F	W/Z=0,60	7
		28
	W/Z=0,70	7
		28
HOZ 35 L	W/Z=0,70	7
		28



spezifischer Permeabilitätskoeffizient k in 10^{-16} m^2

Bild 40: Veränderungen des Permeabilitätskoeffizienten durch die Harztränkung für verschiedene Zementarten, Wasser-Zement-Werte und Nachbehandlungen

Die bekannte höhere Permeabilität des Betons mit Hochofenzement im Vergleich zu Beton mit Portlandzement /97/ ist auch hier zu erkennen. Die Verminderung des Permeabilitätskoeffizienten durch eine Harztränkung ist bei den Proben mit Hochofenzement deutlich geringer als bei den Proben mit Portlandzement.

Das Verhältnis der Permeabilitätskoeffizienten k_v zu k_n liegt für die untersuchten Betonproben zwischen 1,2 und 2,2. Zur Abschätzung der Größenordnung dieses Reduktionsmaßes wurden marktgängige Beschichtungs- und Imprägnierungssysteme nach Herstelleranweisung auf Vergleichsproben aufgebracht. Die ermittelten Gasdurchlässigkeiten nach der Oberflächenbehandlung waren teilweise 100 mal geringer als die der unbehandelten Proben. Allerdings waren in diesen Fällen deutlich sichtbare Beschichtungen auf der Betonoberseite zu erkennen. Die vergleichsweise geringe Beeinträchtigung der Permeabilität durch eine Harztränkung läßt darauf schließen, daß das eingebrachte Acrylat nach der Polymerisation die Kapillarporen nicht als Pfropfen verschließt, sondern in einem Film die Porenwandungen bedeckt. Eine Bestätigung dieser Behauptung kann erst ein Einblick in die Porenstruktur mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes liefern.

4.10 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

4.10.1 Probenvorbereitung und Durchführung

Die Ausführungen in den vorangegangenen Kapiteln haben gezeigt, daß die bislang diskutierten Untersuchungen noch nicht ausreichend waren, die Wirkungsweise des durch eine Tränkung in die Kapillarporen eingebrachten Harzes zu klären. Hierzu waren Kenntnisse über das Zusammenwirken des Harzes mit dem Zementstein nötig. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes war es möglich, einen direkten Einblick in das Zementsteingefüge zu nehmen, um so eine anschauliche Vorstellung der Verteilung und der Ausbildung des Acrylates im Zementstein zu erhalten. Zusammen mit den anderen Untersuchungen konnte so eine Modellvorstellung zur Wirkungsweise des aufgegossenen Harzes entstehen.

Die Proben für diese Untersuchungen wurden zum einen aus den getränkten Betonscheiben gebohrt und anschließend gespalten und zum anderen von den getränkten Betonprismen abgespalten. Zusätzlich wurden für die Mikroskopuntersuchungen Prismen aus reinen Bindemittelpasten hergestellt. Auf eine Verwendung von Zuschlag wurde hierbei verzichtet, weil die Betrachtungen allein auf das in den Zementsteinporen liegende Harz begrenzt werden sollten. Außerdem ließ sich bei den reinen Zementsteinproben durch das Fehlen des Zuschlages das Harz besser identifizieren. Sowohl Harzpartikel wie auch Hydratationsprodukte sind nur unter Schwierigkeiten vom Mehlkorn der Zuschläge zu unterscheiden. Die Zementsteinprismen wurden mit w/z-Werten von 0,40, 0,50 und 0,60 hergestellt. Der verwendete Portlandzement PZ 35F war aus derselben Charge wie der für die übrigen Proben

verwendete. Alle Proben lagerten 2 Wochen in einem Wasserbecken. Für jeden w/z-Wert wurden 2 Proben anschließend 30 Stunden im Ofen bei 110° C getrocknet und dann zusammen mit den übrigen Proben in einem Klimaraum bei 21° C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Tränkung erfolgte 6 Wochen nach der Herstellung. Als Tränkmedium wurden sowohl ein Harzsystem bestehend aus HEMA + APS-Lösung und ein Harzsystem, bestehend aus HEMA, APS-Lösung und Plexilith als Aktivator verwendet. Nach einer weiteren Lagerungszeit von 8 Wochen im Klimaraum wurden die Proben in kleine Stücke gespalten.

Die Probengröße war durch die verwendete Probenhalterung des Rasterelektronenmikroskopes auf ca. 1 cm beschränkt. Vor dem Einbau in das Elektronenmikroskop wurden die Proben über Silikagel im Exsikkator getrocknet. Zur Erzielung einer leitfähigen Oberfläche wurden alle Proben mit Gold bedampft. Sie wurden mit einer Nickel- bzw. Kupfersuspension auf die Präparateträger geklebt, um so einen Kontakt mit dem leitenden Überzug herzustellen.

Zur Identifikation des Harzsystems stand ein an das Rasterelektronenmikroskop angeschlossenes Gerät zur energiedispersiven Röntgenmikroanalyse zur Verfügung. Die Funktionsweise wurde im Kapitel 3.3 erläutert. Das verwendete Gerät gestattete lediglich die gleichzeitig auftretenden Röntgenquanten der chemischen Elemente von der Ordnungszahl 9 (Fluor) an aufwärts zu analysieren. Somit ließ sich das Element Kohlenstoff mit der Ordnungszahl 6, aus dem Acrylat überwiegend besteht, auf diese Weise nicht bestimmen. Trotzdem war eine Identifikation des Acrylates mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse möglich, wenn auch auf indirektem Wege. Mit dem Nachweis von Calcium und Silicium

als Hauptbestandteile des Zementes konnte ein Nachweis des Zementes geführt werden. Da diese beiden Elemente keine Bestandteile des Acrylats waren, mußten somit an Stellen, an denen diese Elemente nicht nachzuweisen waren, entweder Poren oder Harz vorliegen. Eine weitere Möglichkeit, das Acrylat nachzuweisen, bestand darin, daß sich mit dem Elektronenstrahl Löcher in das Harz einbrennen ließen. Wurde der Elektronenstrahl längere Zeit auf einen Punkt gerichtet oder verstärkt, traten solch hohe Temperaturen auf, daß zwar die Kristalle des Zementsteins noch keinen Schaden nahmen, aber das Harz geschmolzen wurde oder aber Brandblasen aufwies. Diese Art der Identifikation wurde von /10/ ebenfalls zum Nachweis von Kunststoff in Beton angewendet.

Zur Klärung der Frage, inwieweit das eingebrachte Harz nach der Polymerisation eine zusammenhängende Struktur bildet, wurden einige Zementsteinproben von der getränkten Seite ausgehend mit konzentrierter Salzsäure angeätzt, so daß der Zement dadurch ausgewaschen wurde.

4.10.2 Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen

Die folgenden Bilder 41 bis 77 beantworten die Frage, wie das Acrylat nach der Polymerisation im Zementstein vorliegt. Für jedes Bild ist jeweils die Vergrößerung, der w/z-Wert der untersuchten Probe und die Zusammensetzung des eingebrachten Harzsystems angegeben. Die Bezeichnung APS steht hierbei für eine 10 %-ige APS-Lösung.

Bild 41 zeigt die gebrochene Oberfläche einer Probe aus einer Betonscheibe. Die große dunkle Fläche konnte mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX-Analyse) als Harz identifiziert werden. Bild 42 zeigt die Siliciumverteilung und Bild 43 die Calciumverteilung. In beiden Bildern ist an der Stelle des hellen, diagonal über das Bild 41 verlaufenden Wulstes weder Silicium noch Calcium nachzuweisen. Im Bild 42 ist zwar die linke untere Bildhälfte als Silicium gekennzeichnet, doch handelt es sich hier ebenfalls um Harz, allerdings in einer dünnen Schicht. Eine eindeutige Analyse von dünnen Schichten oder Filmen läßt sich nicht in jedem Fall durchführen. Die zur Erzeugung eines Bildes notwendige Energie ist häufig so groß, daß der Elektronenstrahl in die unter dem dünnen Film liegende Schicht eindringt und dort Röntgenquanten erzeugt.

Das Bild 44 dokumentiert einen filmbildenden Harzüberzug auf dem Zementstein. Die Blase entstand durch ein längeres Verweilen des Elektronenstrahls auf der Harzschicht. Das Entstehen dieser Blase konnte am Bildschirm verfolgt werden. Ein Vergleich der beiden Bilder 45 und 46 verdeutlicht die Harzidentifikation mit der

EDX-Analyse. Während das Bild 45 bei der Analyse der gesamten Fläche des Bildes 44 große Mengen an Silicium und Calcium aufweist, ist der Anteil dieser Elemente im Bild 46 deutlich geringer. Das Bild 46 zeigt das Ergebnis einer Punktanalyse, wobei der Spot auf die Mitte der Brandblase gesetzt wurde. Bei allen Ergebnissen der EDX-Analysen erscheint ein sehr hoher Peak bei dem Element Gold, welcher jedoch nur durch die Probenpräparation bedingt ist.

Das Bild 47 zeigt die Bruchfläche einer Zementsteinprobe. Die dunklen glatten Flächen konnten als Harz identifiziert werden. Zum einen über die EDX-Analyse im Bild 48, welche nur geringe Anteile an Calcium und Silicium aufweist und zum anderen über den durch den Elektronenstrahl erzeugten Riß in den Bildern 49 und 50. Im Bild 47 ist die Stelle vor dem Riß markiert.

Die Verbindung des Harzfilms zum Zementstein wird im Bild 51 dargestellt. Der infolge des Trocknens entstandene Schrumpfriß - vergrößert im Bild 52 - verläuft in der Mitte des Harzfilms und nicht entlang der Kontaktzone Harz-Zementstein (senkrecht in Bildmitte verlaufend). Im Bild 53 erkennt man deutlich, daß das Acrylat hier den Zementstein an den Porenwandungen mit einem ca. 0,1 - 1 μm dünnen Film überzieht. An einigen Stellen scheinen die Konturen der darunterliegenden Hydrationsprodukte durch. Bild 54 zeigt eine Vergrößerung solch eines Harzüberzuges mit deutlichen Schrumpfrissen.

Am Probenrand konnten in verstärktem Maße großflächige Harzeinlagerungen beobachtet werden. Das Bild 55 stellt einen Ausschnitt in einer Tiefe von ca. 2 mm ab der ge-

tränkten Probenoberfläche dar. Die hellen Linien auf diesem Bild kennzeichnen die Grenze zwischen Harz und Pore. Ein eindeutiger Nachweis des Harzes erfolgte über die im Bild 56 erkennbare aufgerissene Brandblase.

Vereinzelt konnten auch aus dem Zementstein ragende Acrylatteilchen beobachtet werden, wie sie das Bild 57 zeigt. Die Zugfestigkeit des Harzes war in diesem Fall offenbar so groß, daß das Harzteilchen nicht in die Höhe des Zementsteins abgebrochen wurde.

Alle folgenden Bilder, getrennt nach w/z-Werten, zeigen Ausschnitte aus Proben, bei denen an der getränkten Probenoberfläche der Zement weggeätzt wurde. Bild 58 weist eine für die Ätzung typische Bruchoberflächen auf.

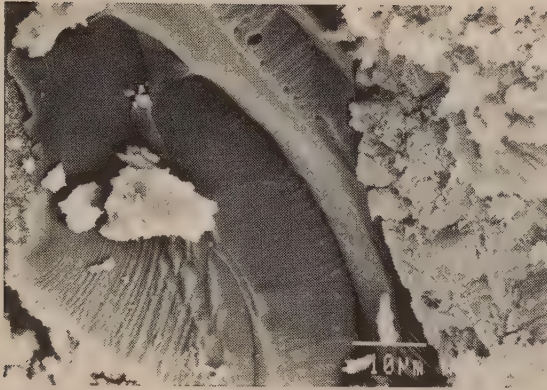
Bei der Probe mit dem w/z-Wert von 0,50 sind auf dem Ausschnitt in Bild 59 Kapillarporen zu erkennen, deren Wandungen mit einer Harzschicht bedeckt sind. Die Bilder 60 und 61 stellen die Vergrößerungen einer solchen mit Harz verkleideten Pore dar. Eindeutig ist hierbei die Anlagerung des Harzfilms an den Zementstein zu sehen. Mit dem Bild 63 – einer Ausschnittvergrößerung aus Bild 62 – wird gezeigt, daß das Acrylat in den Kapillarporen den Konturen des Zementsteins folgt und einen durchgehenden Film bildet. Wenn bei den Erläuterungen zu den Bildern keine Angabe zu der Tiefe des betrachteten Ausschnittes erfolgt, handelt es sich um Stellen, die ca. 5 mm bis 10 mm von der getränkten Probenoberfläche entfernt liegen. Das Bild 64 zeigt einen Ausschnitt nahe der Probenoberfläche und vermittelt eine gute Vorstellung über die räumliche Struktur des eingebrachten Acrylates. Eine weitere Vergrößerung im Bild 65 verdeutlicht die filmartigen Harzgebilde. Mit der

EDX-Analyse dieses Bildes konnte außer Gold kein Element nachgewiesen werden.

Bei den Proben mit dem w/z-Wert von 0,60 konnten ähnliche Harzstrukturen wie bei den vorangegangenen entdeckt werden. Allerdings wiesen die Proben mit höherem w/z-Wert deutlich größere Poren auf - erkennbar im Vergleich der beiden Bilder 66 und 59. Eine Vergrößerung einer Pore im Bild 66 zeigt im Bild 67, daß auch hier die Poreninnenwandung durch Harz bedeckt ist. Die Identifikation des Acrylates erfolgte durch eine Veränderung der Harzform infolge des eingebrannten Elektronenstrahls. Die Mikrorisse im hellen Zementstein sind möglicherweise durch das Spalten der Probe entstanden. Den Verbund zwischen Acrylat und Zementstein zeigen in hervorragender Deutlichkeit die Bilder 68 und 70. Zum Nachweis wurden für die durch die Fadenkreuze gekennzeichneten Punkte EDX-Analysen durchgeführt. Während bei dem Spot im Harzfilm das Bild 69 in erster Linie nur Gold aufweist, liefert die Analyse beim Spot im Zementstein - Bild 71 - eine auffällige Menge an Calcium.

Eine ähnliche vergleichende Analyse wurde auch für einen Ausschnitt einer Probe mit einem w/z-Wert von 0,40 durchgeführt. Allerdings mußte hier eine weit- aus höhere Vergrößerung gewählt werden, da bei diesem w/z-Wert die Poren einen geringeren Durchmesser aufwiesen. Die Bilder 72 und 73 kennzeichnen den tiefer liegenden Zementstein, während die Bilder 74 und 75 die Harzphase dokumentieren. Ein Einblick in das Porensystem ist auf dem Bild 76 möglich. Eine Vergrößerung dieses Ausschnittes läßt auf dem Bild 77 erkennen, daß der Verbindungssteg zwischen den Poren dünn mit einem

Harzfilm überzogen ist. Diese Schicht läßt jedoch noch die Hydratationsprodukte durchscheinen.

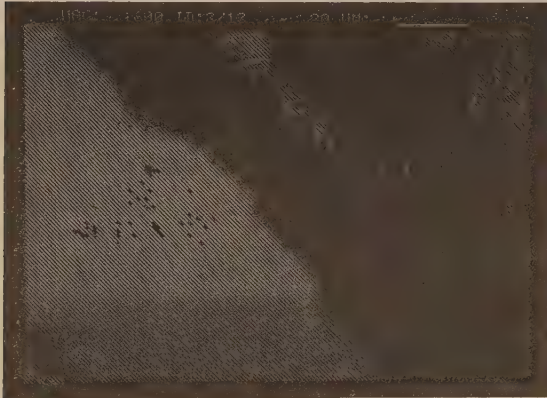


Vergrößerung
1 : 1.600

w/z = 0,65

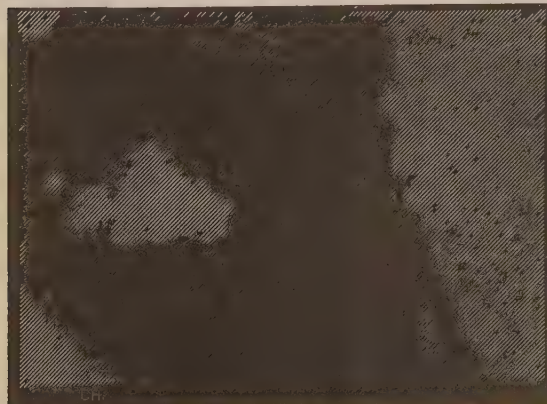
Tränkmedium
HEMA + APS
+ Aktivator

Bild 41: Bruchoberfläche einer harzgetränkten Betonscheibe



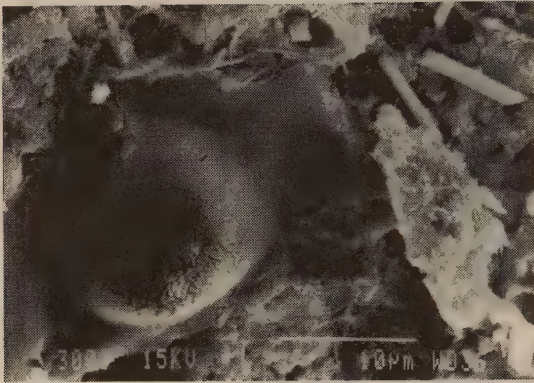
gleicher Bild-
ausschnitt wie
Bild 41

Bild 42: Siliciumverteilung



gleicher Bild-
ausschnitt wie
Bild 41

Bild 43: Calciumverteilung



Vergrößerung
1 : 3.000

w/z = 0,60

Tränkmedium
HEMA + APS

Bild 44: Bruchoberfläche einer Zementsteinprobe,
Harzblase durch eingebrannten Elektronen-
strahl

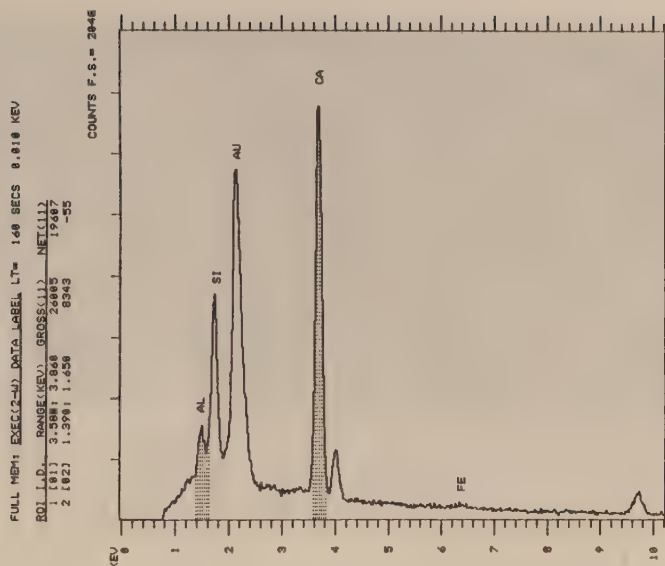


Bild 45: Analyse der gesamten Fläche in Bild 44

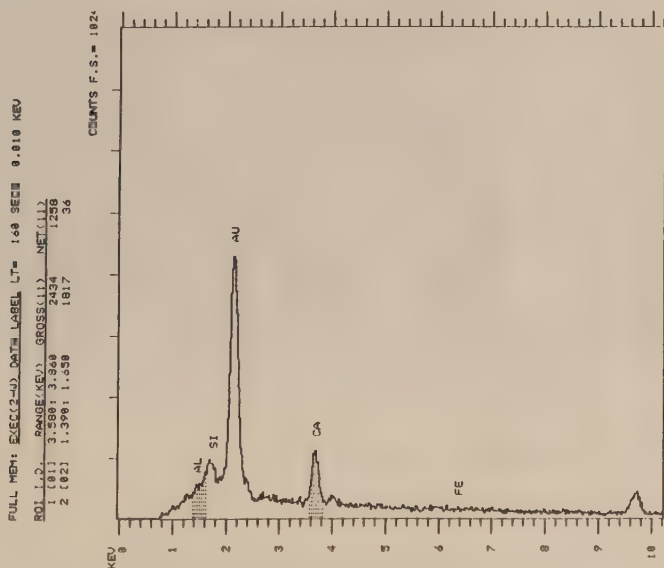
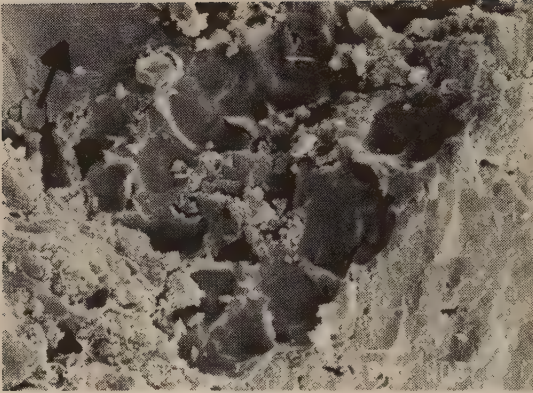


Bild 46: Punktanalyse bei Spot in Brandblase in Bild 44



Vergrößerung

1 : 1.000

w/z = 0,50

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 47: Bruchfläche einer Zementsteinprobe, vor dem Einbrennen des Elektronenstrahles im markierten Bereich (Pfeil)

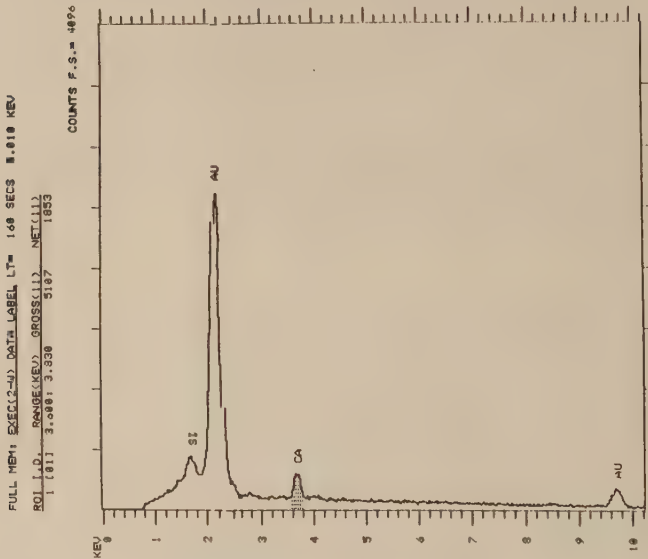
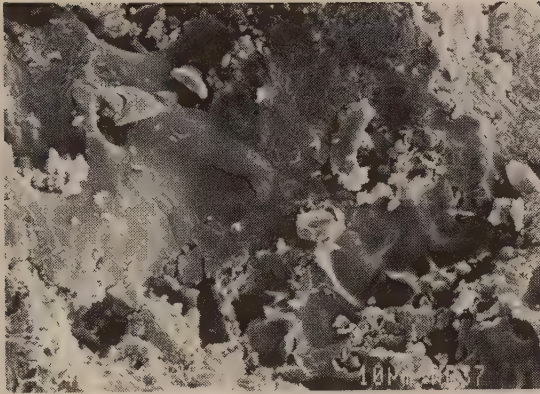


Bild 48: Flächenanalyse zu Bild 47



Vergrößerung

1 : 1.000

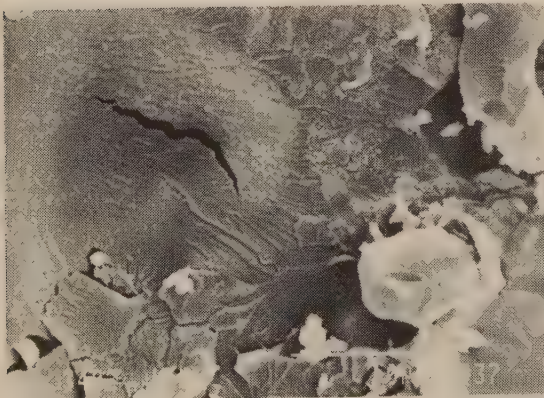
w/z = 0,50

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 49: Bruchfläche einer harzgetränkten Zementsteinprobe, Veränderung der Harzschicht durch eingebrannten Elektronenstrahl, Ursprungszustand s. Bild 48



Vergrößerung

1 : 3.000

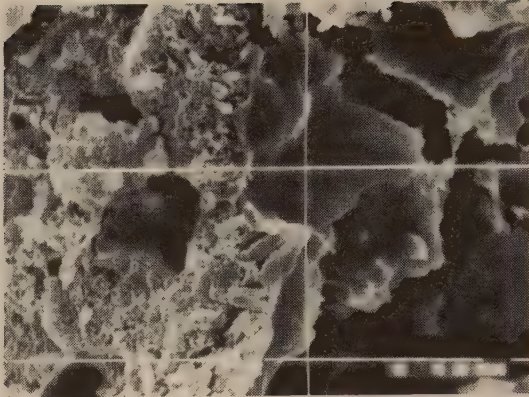
w/z = 0,50

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 50: Ausschnittsvergrößerung des aufgebrannten Spaltes in Bild 49

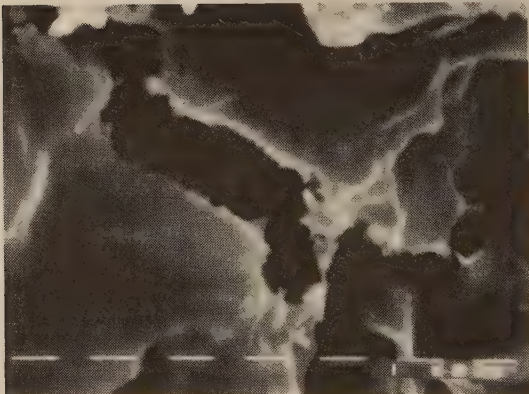


Vergrößerung
1 : 5.000

w/z = 0,50

Tränkmedium
HEMA + APS
+ Aktivator

Bild 51: Bruchoberfläche einer Zementsteinprobe,
Harzphase durch Fadenkreuz gekennzeichnet,
Zementstein-Harzverbund

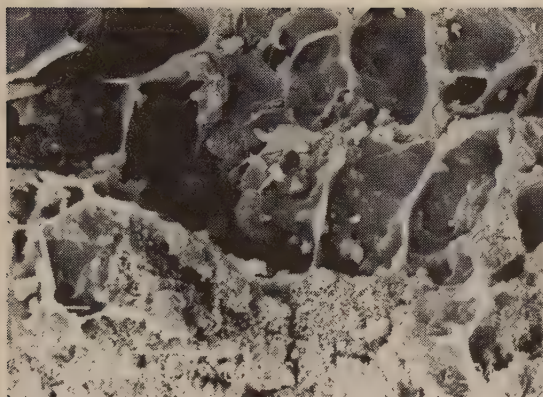


Vergrößerung
1 : 10.000

w/z = 0,50

Tränkmedium
HEMA + APS
+ Aktivator

Bild 52: Ausschnitt aus Bild 51
Vergrößerung des Schrumpfrisses



Vergrößerung

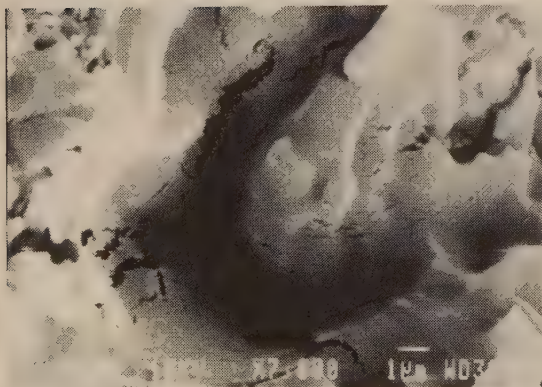
1 : 2.000

w/z = 0,50

Tränkmedium

HEMA + APS

Bild 53: Mit einem Harzfilm überzogene Bruchfläche einer Zementsteinprobe, Konturen der Hydratationsprodukte sind durch den Film sichtbar



Vergrößerung

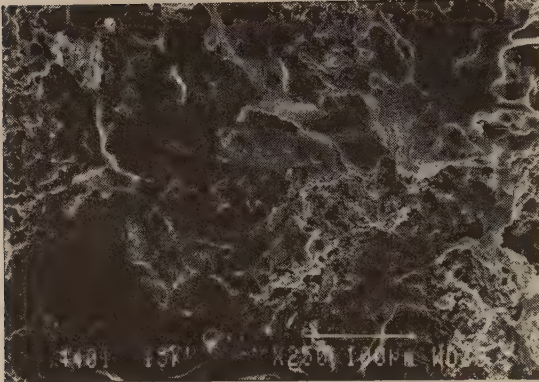
1 : 7.000

w/z = 0,50

Tränkmedium

HEMA + APS

Bild 54: Mit einem Harzfilm überzogene Porenwandung mit Schrumpfrissen



Vergrößerung
1 : 250

w/z = 0,60

Tränkmedium
HEMA + APS

Bild 55: Harzschlieren an der Bruchoberfläche einer Zementsteinprobe, helle Ränder kennzeichnen die Grenze zwischen Harz und Pore

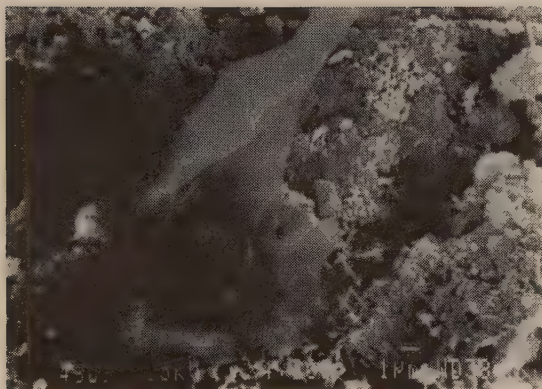


Vergrößerung
1 : 5.500

w/z = 0,60

Tränkmedium
HEMA + APS

Bild 56: Ausschnittvergrößerung einer Harzfläche in Bild 55
Identifikation durch Einbrennen der Harzschicht



Vergrößerung

1 : 4.300

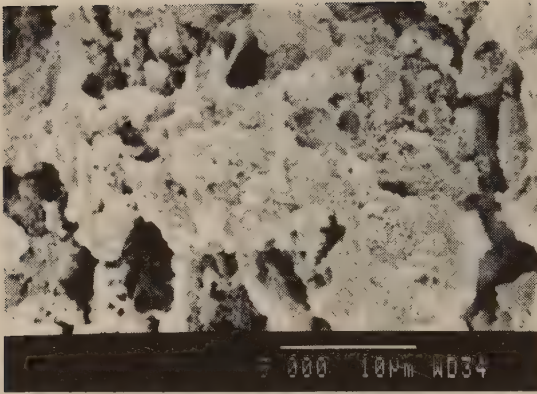
w/z = 0,40

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 57: Harzteilchen, aus der gebrochenen Oberfläche einer Zementsteinprobe ragend

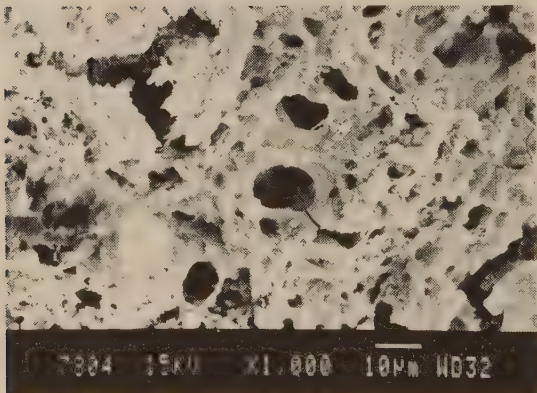


Vergrößerung
1 : 3.000

w/z = 0,60

Tränkmedium
HEMA + APS
+ Aktivator

Bild 58: Typische Bruchoberfläche einer
angeätzten Zementsteinprobe

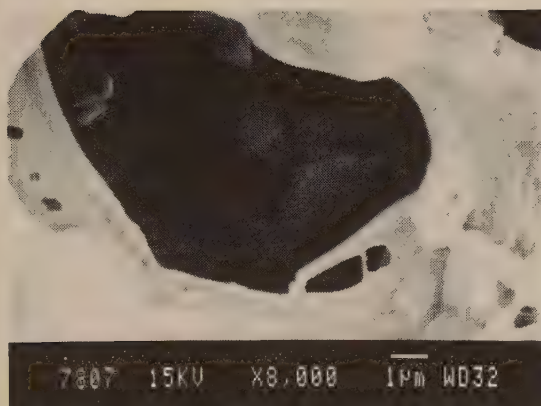


Vergrößerung
1 : 1.000

w/z = 0,50

Tränkmedium
HEMA + APS
+ Aktivator

Bild 59: Angeätzte Bruchfläche,
Porenwandungen mit Harz bedeckt



Vergrößerung

1 : 8.000

w/z = 0,50

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

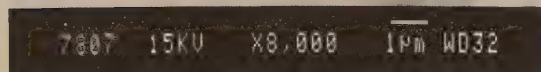
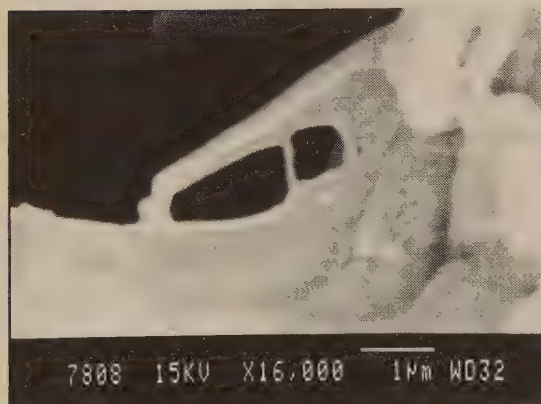


Bild 60: Vergrößerung einer mit Harz bedeckten Porenwandung in Bild 59



Vergrößerung

1 : 16.000

w/z = 0,50

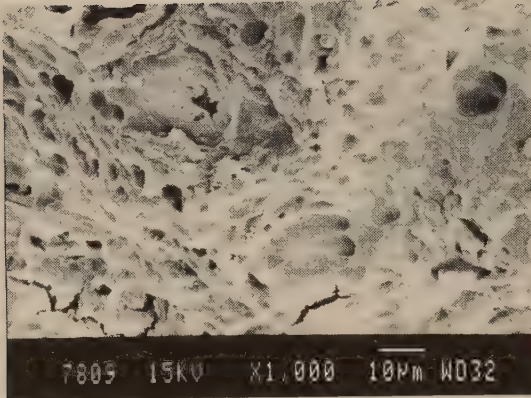
Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator



Bild 61: Ausschnittvergrößerung der Porenwandung in Bild 60, Verbund des Harzes mit dem Zementstein



Vergrößerung

1 : 1.000

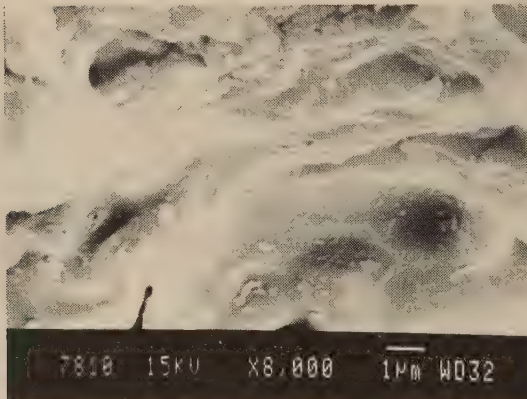
 $w/z = 0,50$

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 62: Angeätzte Bruchoberfläche einer Zementsteinprobe,
Poren mit Harz bedeckt



Vergrößerung

1 : 8.000

 $w/z = 0,50$

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 63: Vergrößerung einer Pore in Bild 62,
Hydratationsprodukte sind von einem
Harzfilm überzogen



Vergrößerung

1 : 1.300

w/z = 0,50

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 64: Harzstruktur nach dem Anätzen



Vergrößerung

1 : 3.000

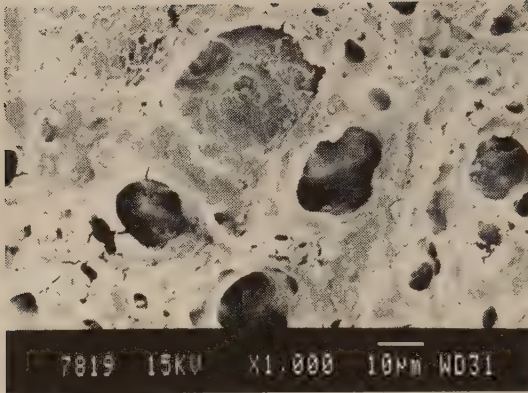
w/z = 0,50

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 65: Ausschnittvergrößerung der Harzstruktur in
Bild 64; Schrumpfrisse

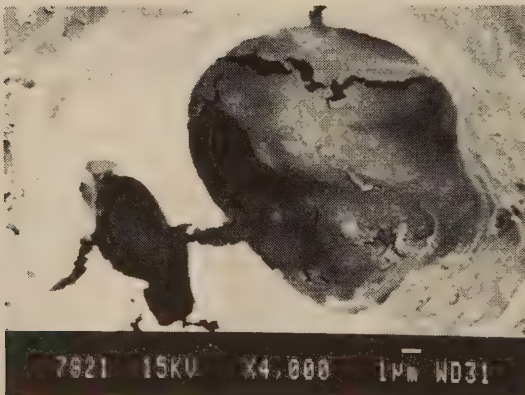


Vergrößerung
1 : 1.000

w/z = 0,60

Tränkmedium
HEMA + APS
+ Aktivator

Bild 66: Angeätzte Bruchfläche einer Zementsteinprobe,
Poren mit Harz bedeckt

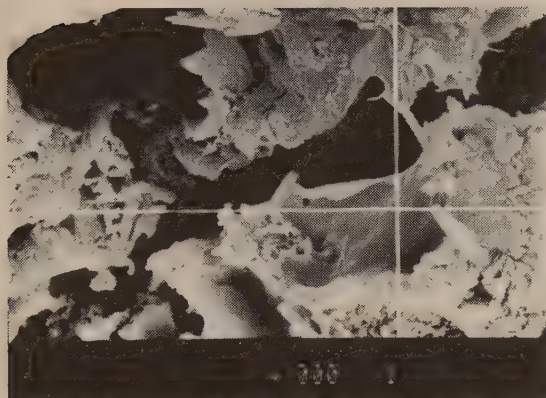


Vergrößerung
1 : 4.000

w/z = 0,60

Tränkmedium
HEMA + APS
+ Aktivator

Bild 67: Vergrößerung einer Pore in Bild 66,
Poreinnenwandung mit Harz bedeckt,
Mikrorisse im Zementstein



Vergrößerung

1 : 4.000

 $w/z = 0,60$

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 68: Harzfilm im Verbund mit Zementstein,
Fadenkreuz kennzeichnet den Harzfilm

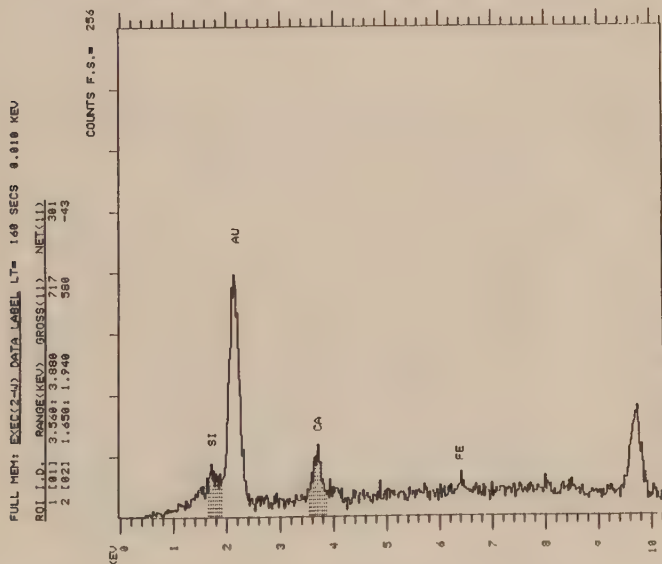
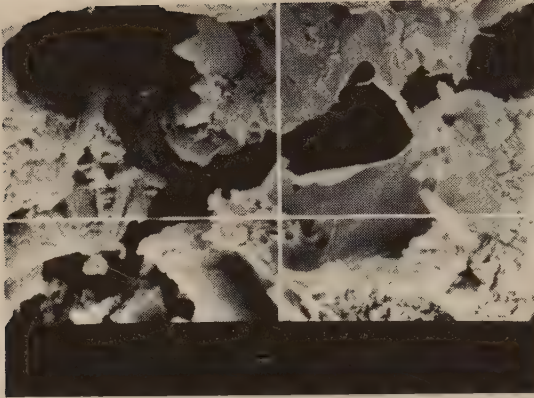


Bild 69: Punkanalyse der durch das Fadenkreuz
gekennzeichneten Stelle in Bild 68



Vergrößerung
1 : 4.000

w/z = 0,60

Tränkmedium
HEMA + APS
+ Aktivator

Bild 70: Harzfilm im Verbund mit dem Zementstein, Fadenkreuz kennzeichnet den Zementstein, gleicher Bildausschnitt wie Bild 68

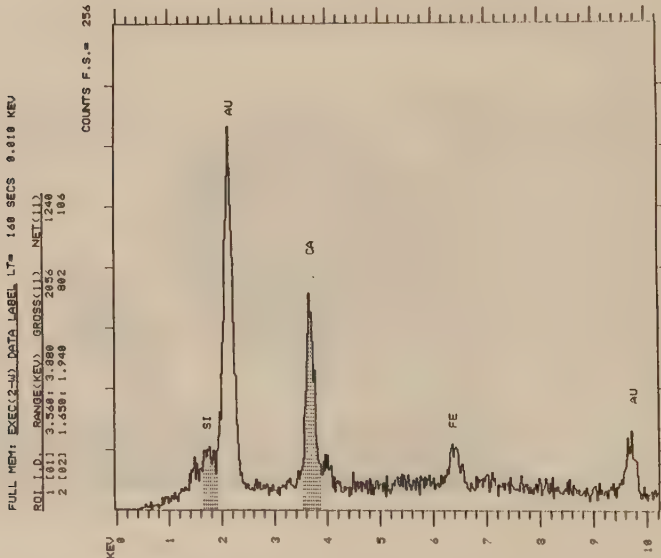
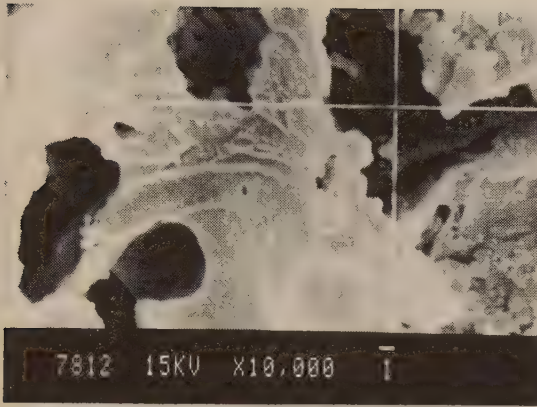


Bild 71: Punktanalyse der durch das Fadenkreuz gekennzeichneten Stelle in Bild 70



Vergrößerung

1 : 10.000

 $w/z = 0,40$

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 72: Harzstruktur nach dem Anätzen,
Fadenkreuz kennzeichnet den tieferliegenden
Zementstein

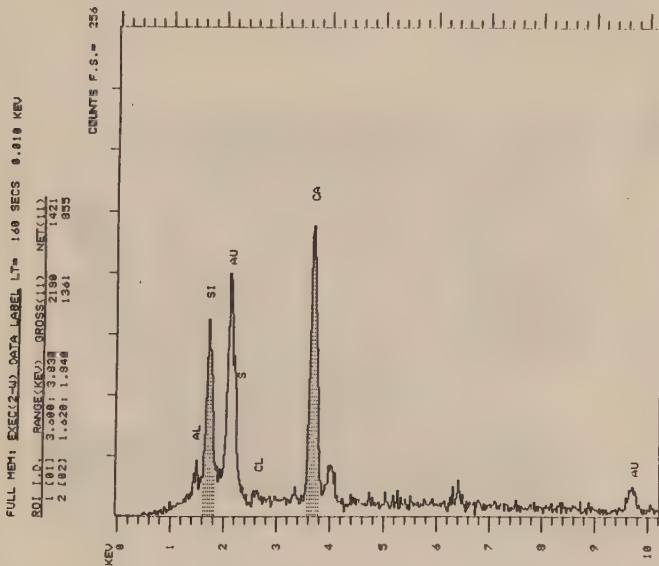
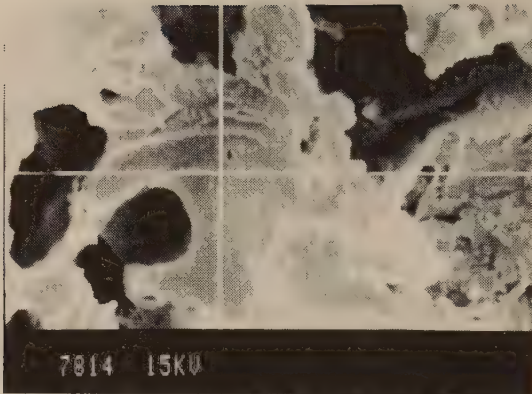


Bild 73: Punktanalyse der durch das Fadenkreuz
gekennzeichneten Stelle in Bild 72



Vergrößerung
1 : 10.000

w/z = 0,40

Tränkmedium
HEMA + APS
+ Aktivator

Bild 74: Harzstruktur nach dem Anätzen, gleicher Bildausschnitt wie Bild 72, Fadenkreuz kennzeichnet Harz

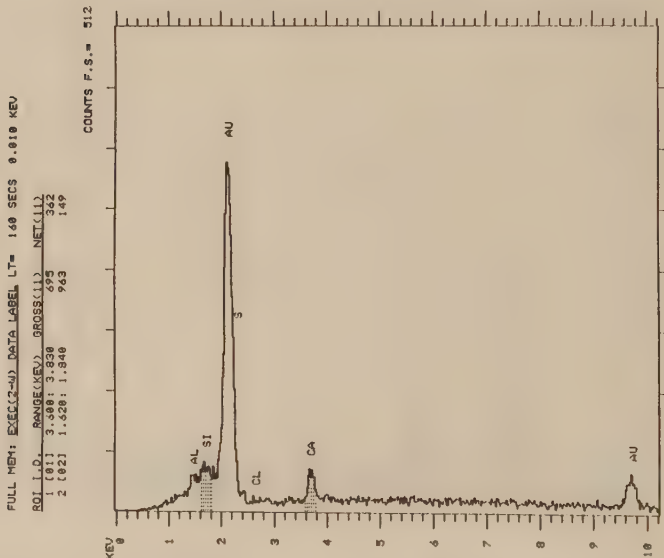
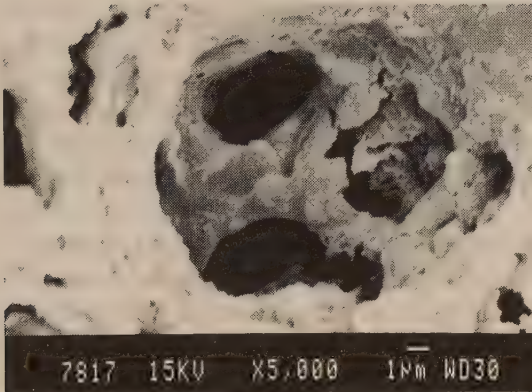


Bild 75: Punktanalyse der durch das Fadenkreuz gekennzeichneten Stelle in Bild 74



Vergrößerung

1 : 5.000

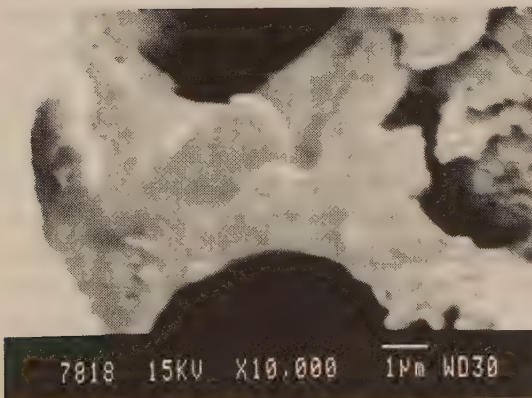
 $w/z = 0,40$

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 76: Harzstruktur nach dem Anätzen einer getrockneten Zementsteinprobe, heller Bereich am Rand als reine Harzstruktur nachgewiesen



Vergrößerung

1 : 10.000

 $w/z = 0,40$

Tränkmedium

HEMA + APS

+ Aktivator

Bild 77: Vergrößerung des Steges zwischen zwei Poren in Bild 76, Hydratationsprodukte zeichnen sich durch den Harzfilm ab

5. Interpretation und Bewertung der Ergebnisse

Die einzelnen Ergebnisse wurden zwar im Anschluß an die Darstellung in den entsprechenden Kapiteln bereits erläutert. Doch lassen sich einige Phänomene nur durch die Kombination der Untersuchungsergebnisse miteinander erklären.

Die im vorangegangenen Kapitel aufgezeigten rasterelektro-nenmikroskopischen Untersuchungen vervollständigen die Kenntnisse, die notwendig sind, eine umfassende Vorstellung über die kontrollierten Veränderungen der Kapillarporenstruktur bei Zementbeton durch die Anwendung einer speziellen Harztränkung zu geben. Mit der so gewonnenen Erkenntnis, wie das Harz in den Poren vorliegt, lassen sich alle Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zu einem abgerundeten Bild zusammenführen.

Nach Abschluß aller Untersuchungen stellen sich für die Tränkung von Beton mit einem speziellen Acrylat folgende Strukturveränderungen und Wirkungsmechanismen dar:

Das ausgewählte Harzsystem besteht aus dem monomeren Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und einem für die Radikalkettenpolymerisation notwendigen, aus Härter und Beschleuniger bestehenden Redoxsystem. Als Härter wird das Oxidationsmittel Ammoniumperoxidisulfat (APS) gewählt. Die Beschleunigerwirkung kann entweder über das Reduktionsmittel Plexilith 393 hervorgerufen werden oder aber durch die im Zementstein enthaltenen Eisen-II-Oxide. Für Beton mit Portlandzement besteht zwischen diesen beiden Harzsystemen ein Unterschied lediglich in der Anwendung, nicht jedoch in deren Wirkungsweise im Porensystem nach der Polymerisation. Infolge der kapillaren Saugwirkung können diese Harzsysteme in den Kapil-

larporen aufsteigen. Sie erhärten dort entweder nach einer durch die Beschleunigermenge gesteuerten Topfzeit oder nach der Reaktion des Zementsteins mit dem Harzsystem. Nach der Polymerisation liegt das Acrylat als Film entlang der Porenwandungen auf dem Zementstein vor. Die Poren werden hierdurch zwar verengt, jedoch nicht geschlossen.

Zur Bestätigung dieser Theorie sind in erster Linie die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen von Bedeutung. In eindeutiger Weise läßt sich bei den untersuchten Proben ein dünner Acrylatfilm auf den Porenwandungen nachweisen. Diese Filmbildung ist gleichermaßen für die zwei verschiedenen Tränkmedien gegeben.

Demzufolge müßte die Gasdurchlässigkeit der getränkten Proben eine Beeinträchtigung gegenüber den nichtgetränkten Proben aufweisen. Aufgrund der geringen Schichtdicke des Acrylates an den Porenwandungen kann diese Beeinträchtigung jedoch nur von geringem Ausmaß sein. Dies bestätigen die durchgeführten Permeabilitätsuntersuchungen mit großer Deutlichkeit.

Ebenso lassen sich aufgrund des in die Zementsteinporen eingebrachten Harzfilm Veränderungen des mechanischen Verhaltens der behandelten Betonproben erwarten. Wenn auch die beobachteten Harzschichtdicken nicht ausreichend sein können, einen Einfluß auf die Druckfestigkeit auszuüben, so müßte das Acrylat infolge seiner Filmbildung zu einer deutlichen Erhöhung der Biegezugfestigkeit führen. Die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen belegen dies in eindeutiger Weise. Demnach wird das bruchauslösende Mikrorißwachstum im Zementstein durch die Acrylateinlagerungen erschwert. Das setzt al-

lerdings voraus, daß das Acrylat bei der Polymerisation mit den Kristallitoberflächen des hydratisierten Zements einen adhäsiven Haftverbund eingeht. Dies wiederum ist aus den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen zu erkennen.

In diesem Zusammenhang kann auch das Verhalten der Betonproben mit HOZ nach einer Tränkung erklärt werden. Die Messungen der Aufnahmemenge bei der Tränkung ergaben zwar geringe Unterschiede zu der Aufnahmemenge bei den Proben mit PZ; jedoch ließen sich diese durch den vergleichsweise geringen Anteil von Kapillarporen am Gesamtporenvolumen erklären./98/ Damit wird jedoch noch nicht verständlich, warum die Proben mit HOZ keine Veränderungen der Biegezugfestigkeiten aufweisen. Hingegen war bei der Messung der Permeabilität und der Karbonatisierungstiefe ein Einfluß der Tränkung zu erkennen. Eine Erklärung liefert ein Vergleich der verwendeten Tränkmedien bei den einzelnen Untersuchungen. Alle Proben, die einen Einfluß der Tränkung aufwiesen, wurden mit einem Harzsystem bestehend aus HEMA, APS und Plexilith getränkt, während für die übrigen Proben lediglich HEMA und APS zur Tränkung verwendet wurden. Die im Hochofenzement in geringerer Menge als im Portlandzement vorliegenden Eisen-II-Oxide waren zwar ausreichend, eine verzögerte Polymerisation im Becherglas auszulösen, nicht aber für eine Reaktion in den Kapillarporen.

Eine Anwendung der oben gezeigten Wirkungsmechanismen auf das Karbonatisierungsverhalten von acrylgetränkten Proben läßt die Schlußfolgerung zu, daß die Karbonatisierung in erheblichem Maß behindert, wenn nicht sogar vollständig verhindert wird. Durch die geringe beein-

trächtigung der Gasdurchlässigkeit durch die Tränkung ist ein CO_2 -Eintritt in die Kapillarporen möglich. Ebenso kann eine Reaktion des eindiffundierten CO_2 mit Wasser stattfinden, da die getränkten Proben in feuchter Umgebung gelagert wurden. Durch den filmartigen Acrylatüberzug auf dem Zementstein entlang der Porenwandung ist es aber nicht möglich, daß die entstandene Kohlensäure mit den alkalischen Bestandteilen des Zementsteins reagieren kann. Die durchgeführten Untersuchungen dokumentieren klar, daß für den untersuchten Zeitraum kein Karbonatisierungsfortschritt an der getränkten Probenseite zu beobachten war.

Durch die in der Karbonatisierung ablaufenden Umwandlungen wird das Feststoffvolumen des Zementsteins erhöht, wodurch das Gesamtporenvolumen reduziert wird. In /73/ wird gezeigt, daß sich die durch die Karbonatisierung hervorgerufenen deutlichen Veränderungen der Porenverteilung hauptsächlich auf Poren mit Radien $r < 100 \text{ nm}$ konzentrieren. Da durch die Permeabilitätsmessungen jedoch nur die Poren mit Radien $r > 100 \text{ nm}$ erfaßt werden, ist die gemessene Veränderung der Gasdurchlässigkeit nur auf die Harztränkung zurückzuführen und nicht auf die ungetränkte karbonatisierte Probenschicht.

In den Bildern der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen weist der durch die Tränkung eingebrachte Acrylatfilm Schichtdicken von $0,1$ bis $1 \text{ }\mu\text{m}$ auf. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß bei getränkten Proben unter Ausgleichsfeuchte ein erheblich dickerer Acrylatfilm vorliegt. Für die Betrachtungen im Rasterelektronenmikroskop war es notwendig, die präparierten Proben zu trocknen und bis zur Untersuchung im

Exsikkator zu lagern. Dadurch wurde auch dem eingelagerten Harz alle Feuchtigkeit entzogen. Es wurde gezeigt, daß das polymerisierte Acrylat in der Lage ist, Wasser aufzunehmen. Die Schichtdicke des Acrylatfilms änderte sich folglich in Abhängigkeit von den in den Kapillarporen herrschenden Feuchtigkeitsverhältnissen.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen eines experimentellen Untersuchungsprogrammes sollten genauere Kenntnisse über die Wirkung einer speziellen Harztränkung von Zementbeton auf die Veränderung der Kapillarität gewonnen werden. Die Tränkung erfolgt durch ein lösungsmittelfreies Harzsystem, bestehend aus Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), dem Härter Ammoniumperoxidisulfat (APS) und einem speziellen Beschleuniger. Die Radikalkettenpolymerisation wird durch ein aus Härter und Beschleuniger bestehendes Redoxsystem initiiert. Das Harzsystem dringt allein aufgrund der kapillaren Saugwirkung des Betons in den Zementstein ein und härtet dort aus.

Es wurden zunächst die genauen Polymerisationsvorgänge des Harzsystems und wesentliche der sie beeinflussenden Parameter erfaßt und quantifiziert. Das gewählte Harzsystem ist unbegrenzt in Wasser löslich und kann bei der Polymerisation ein Mehrfaches des eigenen Volumens an Wasser einlagern. Die Polymerisation kann außer über einen Aktivator auch durch den Zement selbst gestartet werden, der infolge seiner Anteile an Eisen-II-Oxiden die Beschleunigerfunktion des Harzsystems übernehmen kann. Über Variationen der Härter-Beschleuniger-Anteile erfolgte eine Optimierung der für die Tränkung bestens geeigneten Zusammensetzung des Harzsystems.

Die Tränkung erfolgte an Betonproben, die sich hinsichtlich des Wasser-Zement-Wertes, der Zementart und den Lagerungsarten unterschieden. Beim Tränkvorgang selbst wurden der Tränkmechanismus und das Tränkmedium variiert. Für alle diese Parameter wurde ihr Einfluß auf die während der Tränkung aufgenommene Harzmenge konkretisiert

und hinsichtlich ihrer Bedeutung für die weiteren Untersuchungen bewertet.

Die Wirkungsmechanismen der Harztränkung wurden anhand von phänomenologischen Untersuchungsmethoden betrachtet. Als geeignete Methoden wurden die Festigkeitsmessung, die Ermittlung des Karbonatisierungsverhaltens und die Messung der Permeabilität gewählt. Da diese jedoch keine ausreichenden Erklärungsansätze für die Art der Strukturveränderungen infolge einer Harztränkung liefern konnten, wurden zur Ergänzung rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Zur Erfassung etwaiger Verfestigungseffekte in den harzgetränkten Zonen der Betonproben wurden Veränderungen der Festigkeiten in Biegezug- und Druckfestigkeitsuntersuchungen ermittelt. Die harzbedingten Erhöhungen der Biegezugfestigkeiten um ca. 50 % weisen eine risseüberbrückende Wirkung des in die Poren eingebrachten Acrylates aus. Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsmessungen zeigten, daß Verfestigungseffekte nach einer Tränkung für dieses spezielle Harzsystem ausgeschlossen werden können.

Das Karbonatisierungsverhalten wurde in auffälliger Weise durch die Harztränkung beeinflußt. Das nach der Polymerisation als Film am Zementstein adhäsiv gebundene Acrylat verhindert die Reaktion des eingedrungenen CO_2 mit den alkalischen Bestandteilen der Hydratationsprodukte und somit auch eine Karbonatisierung. Dies konnte durch einen Vergleich der Karbonatisierungstiefen von getränkten mit nichtgetränkten Proben belegt werden.

Zur Beurteilung der Veränderung der Gasdurchlässigkeit

wurde der Permeabilitätskoeffizient vor und nach der Harztränkung bestimmt. Ein Vergleich der Meßwerte zeigte für alle untersuchten Parameter eine eindeutige Verminderung der Gasdurchlässigkeit. Die vergleichsweise geringe Beeinträchtigung der Gasdurchlässigkeit konnte ebenso wie die Ergebnisse der Festigkeits- und Karbonatisierungsmessungen durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen erklärt werden. Demnach liegt das polymerisierte Acrylat als dünner Film entlang der Porenwandungen auf dem Zementstein vor. Selbst wenn sich die Schichtdicke des Acrylatfilms mit steigender Porenfeuchtigkeit vergrößert, werden die Kapillarporen zwar verengt, jedoch nicht geschlossen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Tränkung von Zementbeton durch das untersuchte Harzsystem einen Beitrag zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit leisten kann. Das eingebrachte Harz legt sich als dünne Beschichtung auf den Zementstein im oberflächennahen Kapillarporenraum und trägt somit durch Behinderung der Karbonatisierung zum Korrosionsschutz der Bewehrung bei. Die Untersuchungen haben aber auch gezeigt, daß das vorliegende Harzsystem für eine baupraktische Anwendung noch nicht geeignet ist. Schon geringe Veränderungen der Temperatur oder der Zusammensetzung des Harzsystems beeinflussen die Polymerisation in entscheidender Weise. Eine Umsetzung dieser unter Laborbedingungen durchgeführten Tränkungen auf baupraktische Gegebenheiten setzt voraus, daß die chemische Industrie ein weniger empfindliches Harzsystem zur Verfügung stellen kann und daß anwendungstechnische Probleme bei der Tränkung von größeren Bauteilen gelöst werden.

Literaturverzeichnis

- /1/ DIN 1045, Beton und Stahlbeton, Bemessung und Ausführung, Fassung: Dezember 1978

- /2/ Richtlinie zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit von Außenbauteilen aus Stahlbeton, Ergänzende Bestimmungen zur DIN 1045, Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Berlin, März 1983

- /3/ Richtlinie zur Nachbehandlung von Beton, Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Berlin, Februar 1984

- /4/ Rilem Committee 4-CDC, Anleitung für die Herstellung von dauerhaftem Beton, beton 1974, Heft 7, S. 261 - 264

- /5/ DBV - Merkblätter; Merkblätter, Sachstandberichte, Richtlinien, Deutscher Betonverein, Wiesbaden, 1983

- /6/ WALZ, K.: Anleitung für beständigen Beton, Bearbeitung eines Berichtes des ACI Committee 201 "Guide to Durable Concrete", beton 1979, Heft 7 bis Heft 10

- /7/ WEIGLER, H.: Beton - ein dauerhafter Baustoff, beton 1975, Heft 4

- /8/ "Dauerhafte Betonbauwerke", Tagungsbericht, Deutscher Betonverein, Wiesbaden, November 1983

- /9/ LOHAUS, L.: Festigkeits- und Verformungsverhalten epoxidharzmodifizierter Betone, Dissertation, Bochum, 1984
- /10/ GIRLOFF, M.: Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen, Forschungsbericht 104 der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, 1984
- /11/ CONRAD, K.-H.: Beeinflussung von technologischen Eigenschaften zementgebundener Mörtel durch geeignete Epoxidharzsysteme unter Berücksichtigung der mehraxialen Festigkeiten, Dissertation, Grenoble, 1985
- /12/ SCHORN, H.; BUDNIK, J.: Harzmodifizierte Zementmörtel, beton 1983, Heft 9
- /13/ SCHORN, H.: Zusammenwirken von Reaktionsharzen und Zement als Bindemittel in Mörteln und Betonen, Vortrag Technische Akademie Esslingen, November 1983
- /14/ Vorläufige Richtlinie für die Kennwertbestimmung, Zulassungsprüfung und Güteüberwachung von Reaktionsharzmörteln und Reaktionsharzbetonen für zulassungspflichtige Anwendungen, Institut für Bautechnik, Berlin, 1977
- /15/ Technische Lieferbedingungen für Zementmörtel/ Beton mit Kunststoffzusatz (PCC) als Betonersatz im Brücken- und Ingenieurbau (TL-BE PCC), Senator für Bau- und Wohnungswesen, Berlin

- /16/ SCHORN, H.; LOHAUS, L.; DREES, G.: Konsistenz-
untersuchungen an reaktionsharzmodifizierten
Zementmörteln, Betonwerk und Fertigteiltechnik,
1983, Heft 8

- /17/ KLOPFER; H.: Imprägnieren, Anstriche und Be-
schichtungen für Beton, Zement-Taschenbuch, 48.
Ausgabe, Wiesbaden, 1984

- /18/ DIN 55 945, Anstrichstoffe und ähnliche Beschich-
tungsstoffe, April 1978

- /19/ Arbeitsblatt K 10: Schutz von Beton, Oberflächen-
behandlung, Tränkung, Anstrich, Beschichtung,
Arbeitsgemeinschaft Industrie e.V., August 1983

- /20/ Vorläufiges Merkblatt für Anstriche auf Beton,
Verein Deutscher Zementwerke (VDZ), Düsseldorf,
Mai 1974

- /21/ Außenanstriche auf Beton und Betonfertigteilen
mit geschlossenem Gefüge, Merkblatt Nr.1, Bundes-
ausschuß Farbe und Sachwertausschuß, Dezember
1970

- /22/ Anstriche, Tapezier- und Klebearbeiten auf Beton
mit geschlossenem Gefüge, innen, Merkblatt Nr.8,
Bundesausschuß Farbe und Sachwertausschuß,
November 1972

- /23/ Unfallverhütungsvorschriften: Verarbeiten von
Anstrichstoffen, Berufsgenossenschaft der Chemi-
schen Industrie

- /24/ Industrieböden, Oberflächenbehandlung, Imprägnierung, Versiegelung, Beschichtung, AGI-K 80, Arbeitsgemeinschaft Industriebau e.v., Köln
- /25/ LULEY, H.; KAMPEN, R.; u.a.: Instandsetzen von Stahlbetonoberflächen, Schriftenreihe der Bauberatung Zement, Beton-Verlag, Düsseldorf, 1985
- /26/ VDI-Richtlinie Nr.2531, Oberflächenschutz mit organischen Werkstoffen, Wahl der Beschichtungswerkstoffe und Verfahren, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, Januar 1969
- /27/ VDI-Richtlinie Nr. 2535, Oberflächenschutz mit organischen Beschichtungswerkstoffen in flüssiger Form (Schichtdicke bis ca. 1 mm), Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf
- /28/ VDI-Richtlinie Nr.2536, Oberflächenschutz mit organischen härtbaren Beschichtungswerkstoffen (Schichtdicke 1 mm), Verein Deutscher Ingenieure, Juli 1972
- /29/ VDI-Richtlinie Nr.2539, Prüfung von Oberflächenschutzschichten aus organischen Werkstoffen, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf
- /30/ DIN 16 945, Reaktionsharze und Reaktionsmittel, Prüfverfahren, April 1976
- /31/ Merkblatt Prüfverfahren für Beschichtungswerkstoffe, Anwendung von Reaktionsharzen, Teil 1.1, Deutscher Beton-Verein, Mai 1978, Wiesbaden

- /32/ Merkblatt Untergrund für Beschichtungen, Anwendungen von Reaktionsharzen im Betonbau, Teil 2, Deutscher Beton-Verein, Wiesbaden, Mai 1977
- /33/ Merkblatt Verarbeiten von Reaktionsharz auf Beton, Anwendung von Reaktionsharzen im Betonbau Teil 3.2, Deutscher Beton-Verein, Wiesbaden, Juni 1984
- /34/ Technische Lieferbedingungen für Flüssigkunststoffbeschichtungen im Brücken- und Ingenieurbau (TL FB), Senator für Bau- und Wohnungswesen, Berlin
- /35/ Zusätzliche Technische Vorschriften und Richtlinien für den Schutz und die Instandsetzung von Ingenieurbauwerken aus Beton (ZTV-SIB-87), Senator für Bau- und Wohnungswesen, Berlin
- /36/ Merkblatt für Schutz und Instandsetzung von nichtbefahrbaren Teilen der Bauwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton im Straßenwesen, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln, 1982
- /37/ Lieferrichtlinien für kalthärtende Epoxidharz-Systeme, Hauptverband der Deutschen Bauindustrie e.V., Wiesbaden, 1975
- /38/ Merkblatt für die Verarbeitung von Polyester und EP-Harzen, Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie
- /39/ Guide for Use of Epoxy Compounds with Concrete Proceedings American Concrete Institut (ACI) 59

- /40/ RÖDDER, K.M.: Spezielle Imprägniermittel, Vortrag Technische Akademie Esslingen, November 1984
- /41/ KORDINA, K.; NEISECKE, J.: Sanierung von Betonoberflächen mittels Kunstharzmaterialien, Forschungsbericht Nr. 1720 des Bundesministers für Wohnungsbau, Bonn, 1981
- /42/ SCHORN, H.: Einfluß organischer Imprägnierstoffe auf Festigkeit und Formänderung, Vortrag Technische Akademie Esslingen, November 1986
- /43/ WIHR, R.: Restaurierung von Steindenkmälern, München, 1980
- /44/ SETZER, M.J.: Einfluß des Wassergehaltes auf die Eigenschaften des erhärteten Betons, Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 280, Berlin 1977
- /45/ GERTIS, K.; KIESSL, K.; u.a.: Hygrische Transportphänomene in Baustoffen, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 258, Berlin 1976
- /46/ WITTMANN, F.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons, Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 290, Berlin, 1977
- /47/ KRISCHER, O.; KAST, W.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, Springer-Verlag, Berlin, 1978

- /48/ KRISCHER, O.: Vorgänge der Stoffbewegung durch
Haufwerke und porige Güter bei Diffision, Mole-
kularbewegung sowie laminarer und turbulenzar-
tiger Strömung, Chemie-Ingenieur-Technik 34,
1962
- /49/ WAUBKE, N.V.: Transportphänomene in Betonporen,
Dissertation, Braunschweig, 1966
- /50/ KLOPFER, H.: Wassertransport durch Diffusion in
Feststoffen, Bauverlag Wiesbaden, 1974
- /51/ BRODERSON, H.: Zur Abhängigkeit der Transport-
vorgänge verschiedener Ionen im Beton von Struk-
tur und Zusammensetzung des Zementsteins, Disser-
tation, RWTH Aachen, 1982
- /52/ ŽAGAR, L: Effektive Porosität in feinporigen ke-
ramischen Werkstoffen nach der Gasdiffusionsme-
thode, Sprechsaal 100, Heft 4, Coburg, 1967
- /53/ KRÖNERT, W.; HUG, S.: Beitrag zur Klärung der
Gaspermeation durch poröse Zementpasten und hoch-
verdichtete Zementkörper, Westdeutscher Verlag
Opladen, 1973
- /54/ KLOPFER, H.: Das Kapillarverhalten poröser Bau-
stoffe, Vortrag Technische Akademie Esslingen,
Oktober 1984
- /55/ SCHWARZ, B.: Die kapillare Wasseraufnahme von
Baustoffen, Gesundheits-Ingenieur 93, Heft 7
1972

- /56/ DIN 52 617 Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten von Baustoffen, Entwurf, Dezember 1984
- /57/ POHL, M.: Elektronenmikroskopie bei der Schadensanalyse, in Lange, G.: Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, 1983
- /58/ REIMER, L.; PFEFFERKORN, G.: Raster-Elektronenmikroskopie, Springer-Verlag Berlin, 1973
- /59/ HANTSCHKE, H.: Energiedispersive Röntgenmikroanalyse - Anwendungsgebiete, Grenzen und Fehlermöglichkeiten, GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium, Heft 25, 1981
- /60/ ŽAGAR, L.: Die Grundlagen zur Ermittlung der Gasdurchlässigkeit von feuerfesten Baustoffen, Archiv für das Eisenhüttenwesen 26, 1955, Heft 12
- /61/ SCHWIETE, H.E.; LUDWIG, U.: Über die Bestimmung der offenen Porosität im Zementstein, Tonindustrie-Zeitung 90, 1966, Heft 12
- /62/ DÄRR; G.M.; LUDWIG, U.: Determination of permeable porosity, Materiaux et Constuctions 6, 1973, Nr. 33
- /63/ BECK, H.; u.a.: Ermittlung der Gasdurchlässigkeit von feuerfesten Steinen, Archiv für das Eisenhüttenwesen 31, 1960, Heft 10
- /64/ GRÄF, H.; GRUBE, H.: Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Mörtel und Beton gegenüber Gasen und Wasser, beton, Heft 5 + 6, 1986

- /65/ LUDWIG, U.; SCHWIETE, H.E.: Porositätsmessungen an Zementpasten, Zementmörteln und an Betonen, 25 Jahre Dokumentationsstelle für Bautechnik, Fraunhofer-Gesellschaft, 1966, München
- /66/ ŽAGAR, L.: Ermittlung der Größenverteilung von Poren in feuerfesten Baustoffen, Archiv für das Eisenhüttenwesen 26, 1955
- /67/ JOWETT, A.: Gas Permeability Apparatus for Teaching Purposes Powder Technology, 3. 1969/1970, Lausanne
- /68/ NYAME, B.K.; ILLSTON, J.H.: Relationships between permeability and pore structure of hardened cement paste, Magazine of Concrete Research, Vol. 33, Nr. 116, 1981
- /69/ GOTO, S.; ROY, D.M.: The Effect of w/c-ratio and curing on the Permeability of hardened cement paste, Cement and Concrete Research, Vol. 11, 1981
- /70/ FIGG, J.W.: Methods of measuring the air and water permeability of concrete, Magazine of Concrete Research, Vol. Nr. 82-85, 1973
- /71/ BINKA, J.; NOVOTNY, J.: A method of determining the medium gas permeability of concrete, Stavivo 57, Nr. 6, 1979
- /72/ DIN 52 615 Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Bau- und Dämmstoffen, Juni 1973

- /73/ KÜNZEL, H.; BERNHARDT, P.; u.a.: Wasserdampf-diffusion in Baustoffen und Bauteilen, Bericht aus der Bauforschung, Heft 80, Berlin 1973
- /74/ WIERIG, H.J.: Die Wasserdampfdurchlässigkeit von Zementmörtel und Beton, Zement-Kalk-Gips 18, Heft 9, 1965
- /75/ ZEHENDER, H.: Ein Meßverfahren zur Bestimmung des Wasserdampf-Diffusionswiderstandsfaktors von Bau- und Wärmedämmstoffen, Kältetechnik-Klimatisierung 19, 1967
- /76/ WISCHERS, G.; KRUMM, E.: Zur Wirksamkeit von Betondichtungsmitteln, Betontechnische Berichte 1975, Beton-Verlag, Düsseldorf 1976
- /77/ KROPP, J.: Karbonatisierung und Transportvorgänge in Zementstein, Dissertation, Karlsruhe, 1983
- /78/ HIMMLER, K.: Kunststoffe im Bauwesen, Werner Verlag Düsseldorf, 1981
- /79/ SAECHTLING, H.: Baustofflehre Kunststoffe, Carl Hanser Verlag, München, 1975
- /80/ COWIE, J.M.G.: Chemie und Physik der Polymeren Verlag Chemie Weinheim, New York, 1976
- /81/ LAEIS, W.: Einführung in die Werkstoffkunde der Kunststoffe, Carl Hanser Verlag, München, 1972
- /82/ EHRENSTEIN, G.W.: Polymer-Werkstoffe, Carl Hanser Verlag, München, 1978

- /83/ Monomere, Produktinformation der Firma Röhm, Chemische Werke, Darmstadt
- /84/ HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie Makromolekulare Stoffe, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976
- /85/ Rongalit C, Technisches Merkblatt der Firma Röhm Chemische Werke, Darmstadt
- /86/ BUDNIK, J.: Bruch- und Verformungsverhalten harzmodifizierter und faserverstärkter Betone bei einachsiger Zugbeanspruchung, Dissertaion, Bochum, 1985
- /87/ SCHORN, H.: Epoxy modified Shotcrete, ACI Symposium on Polymers in Concrete, Kansas City, USA, September 1983
- /88/ SCHORN, H.; BUDNIK, J.: Lastunabhängige Eigenschaften harzmodifizierter Mörtel, beton, Heft 8, 1984
- /89/ DIN 1164, Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement, November 1978
- /90/ QUIS, P.: Einführung in die Chemie und Polymerisationstechnik von Methacrylaten, Internationales Kolloquium Industriefußböden, Esslingen, Januar 1987
- /91/ BUDNIK, J.; STRATMANN, R.: Versuche zur Dauerhaftigkeit von reaktionsharzmodifizierten Zementmörteln, Polymere und Beton, Vierter internationaler Kongreß, Darmstadt, September 1984

- /92/ VIEWEG, R.; ESSER, F.: Kunststoff-Handbuch Band IX, Polymethacrylate, Carl Hanser Verlag, München, 1975

- /93/ WITTMANN, F.; ENGLERT, G.: Bestimmung der Mikroporenverteilung im Zementstein, Material Sci. Eng. 2, 1967

- /94/ ROMBERG H.: Einfluß der Zementart auf die Porengrößenverteilung im Zementstein, Tonindustrie-Zeitung, 1971

- /95/ WESCHE, K.: Baustoffe für tragende Bauteile, Band 2, Beton, Bauverlag Wiesbaden, 1981

- /96/ JUNGERMANN, B.: Der Chemismus der Carbonatisierung von Beton, Betonwerk+Fertigteile-Technik, Heft 6, 1982

- /97/ GRÄF, H.; GRUBE, H.: Einfluß der Zusammensetzung und der Nachbehandlung des Betons auf seine Gasdurchlässigkeit, beton, Heft 11 + 12, 1986

- /98/ ROMBERG, H.: Zementsteinporen und Betoneigenschaften, Betoninformationen, Heft 5, 1978

Lebenslauf

Name: Regina Stratmann

geboren: 02. Juli 1953 in Velmede

Eltern: Paul Stratmann, Landwirt
Elise Stratmann, geb. Friedrichs

Familienstand: ledig

Ausbildung: 1960 - 1964 Volksschule in Velmede
1964 - 1966 Mädchen-Realschule in Meschede
1966 - 1973 staatliches neusprachliches Mädchen-Gymnasium in Meschede, Reifezeugnis
1973 - 1974 Mathematikstudium an der Technischen Hochschule Darmstadt
1974 - 1980 Studium des Bauingenieurwesens an der Technischen Hochschule Darmstadt, Diplom-Ingenieur

berufliche Tätigkeiten: 01.08.1980 Mitarbeiterin im Ingenieurbüro
- 30.09.1982 Lippke-Kremer in Bochum
01.10.1982 Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe für Materialtechnologie, Ruhr-Universität Bochum
- 31.08.1987
seit 01.09.1987 Technisch-wissenschaftliche Mitarbeiterin beim Deutschen Beton-Verein E.V. in Wiesbaden

